Über die relative Basicitätsdifferenz der beiden Amidogruppen substituirter Diamine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Georg List

aus Lübben.

Leipzig

Druck von Hesse & Becker.

1902

Über die relative Basicitätsdifferenz der beiden Amidogruppen substituirter Diamine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Georg List

aus Lübben.

Leipzig

Druck von Hesse & Becker.

Von der Fakultät angenommen den 26. Februar 1902.

Meiner lieben Mutter.

Nachstehende Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Bülow ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem lieben, hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Bülow, meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die liebenswürdige Unterstützung, welche er mir bei dieser Arbeit und bei meinen Studien im allgemeinen in reichem Maasse angedeihen liess.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

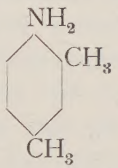
https://archive.org/details/IA41547018_0109

Theoretischer Teil.

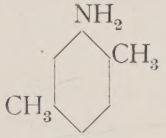
Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Stellung einzelner Gruppen, wie COOH, NO_2, CH_3, in substituirten aromatischen Aminen bezw. Diaminen für die Reaktionsfähigkeit der NH_2-Gruppe von besonderer Wichtigkeit ist.

Emil Fischer[1]) fand bei der Untersuchung der Xylidine, dass zwei zur Amidogruppe benachbarte Methyle imstande sind, die quaternäre Ammoniumbildung zu verhindern; diese Eigenschaften kehren auch bei den übrigen Homologen des Anilins wieder, worauf das Verhalten des Mesidins und pentamethylirten Amidobenzols hinweisen. Fischers Beobachtungen bei den Xylidinen deuten darauf hin, dass schon die Nachbarschaft von einem Methyl die Bildung des quaternären Ammoniumjodids verlangsamt.

Interessant ist, dass bei der as. Metaverbindung[2])



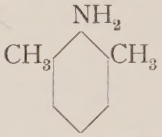
nur wenig, und bei der para-Verbindung



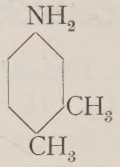
[1]) Fischer, Ber. 23, 345.

[2]) Nolting und Menton, Annalen d. Chem. 263, 328; Ber. 24, 563.

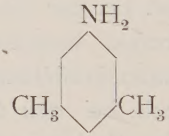
wie bei der vic. Metaverbindung



absolut keine Bildung eines quaternären Salzes vor sich geht; dagegen liefern die ass. Orthoverbindung



und die sym. Metaverbindung

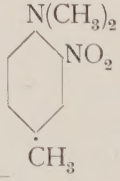


in genügender Ausbeute quaternäres Ammoniumjodid.

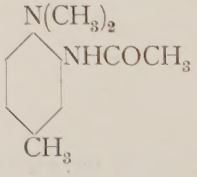
Bei diesen letzteren Basen sind die Orthostellungen zur Amidogruppe unbesetzt.

Treffen nun die von E. Fischer beobachteten Regeln zu, so würde man in der Bildung der quaternären Ammoniumverbindungen ein neues Diagnosticum für die Stellung der Amidogruppe in den aromatischen Basen besitzen. Diese Regel bedarf jedoch einer Einschränkung, da die Reaktion bisweilen eintritt oder ausbleibt, wo man das Gegenteil erwartet. Joh. Pinnow[1]) fand z. B., dass weder aus I. m-Nitrodimethyl-(p)toluidin noch aus II. Nitroacetylamidodimethyltoluidin mit Jodmethyl das Ammoniumjodid sich gewinnen lässt:

I.



II.



[1]) Joh. Pinnow, Ber. 34, 1129.

In Beziehung zu dem Vorhergehenden stehen die Untersuchungen von C. A. Bischoff[1]) und E. Wedekind.[2])

Letzterer speziell machte zur Ermittelung des dynamischen Charakters der Benzolsubstituenten vergleichende Versuche zur Verkettung von Pikrylchlorid mit den entsprechenden Aminen.

Von den untersuchten primären Aminen o-, m-, p-Nitroanilin, o-, m-, p-Chloranilin, o-, m-, p-Aminobenzoësäure war das Ergebnis, dass die Nitrogruppe ausschliesslich die Fähigkeit besitzt, die Metastellung sterisch zu bevorzugen. Die übrigen Substituenten COOH, Cl, OH u. s. w. zeigten die alte Reihenfolge p, m, o.

o-Nitranilin	gab	mit	Pikrylchlorid	5,3 %	Ausbeute.
m- „	„	„	„	91,2 %	
p- „	„	„	„	80,2 %	
ortho-Aminobenzoësäure	„	„	„	84,7 %	
m- „	„	„	„	84,7 %	
p- „	„	„	„	97,9 %	
ortho-Chloranilin	„	„	„	86,0 %	
m- „	„	„	„	88,0 %	
p- „	„	„	„	92,5 %	

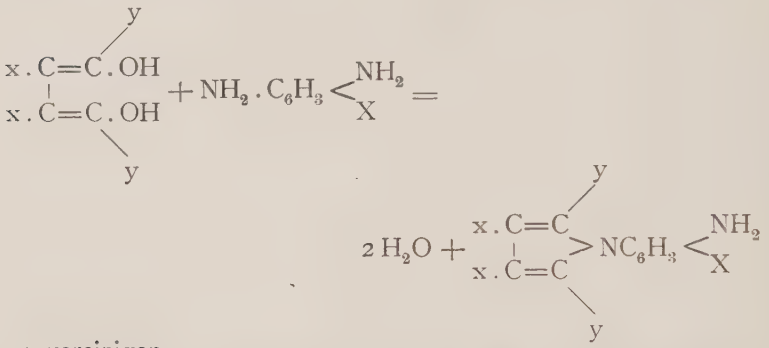
Waren nun die Versuche mit Pikrylchlorid, ferner die Bildung des quaternären Ammoniumjodids schon interessant und gewährten sie einen Einblick in die Reaktionsfähigkeit der NH_2-Gruppe, so war die Frage und die Entscheidung darüber doch nur gestreift worden. Es galt nunmehr festzustellen: Wie verhalten sich die primären Basen, wenn in ihnen ein oder mehrere neutrale und besonders saure Gruppen, wie COOH und NO_2, vertreten sind, gegen 1:4-Diketone, z. B. Diacetbernsteinsäureester? Ist die Anordnung dieser Gruppen von bestimmtem Einfluss auf die Basicität und lässt sich aus diesem Einfluss eine gewisse Regel ableiten?

---

[1]) C. A. Bischoff, Ber. 30, 2773.

[2]) E. Wedekind, Ber. 32, 426.

Als geeignetes Mittel, die Entscheidung darüber herbeizuführen, dürften, wie schon angedeutet, die 1,4-Diketone, wie Acetophenonaceton und Acetonylaceton[1]), oder Diacetbernsteinsäureester[2]) gelten, welche bekanntlich die Fähigkeit besitzen, sich unter geeigneten Bedingungen mit Aminen zu Pyrrolderivaten im Sinne der allgemeinen Gleichung



zu vereinigen.

Bei der vorliegenden Arbeit wurden nun die Kondensationen mittels Diacetbernsteinsäureester ausgeführt, und zwar wurden folgende Gruppen untersucht:

A. m- und o-Toluidin.
B. ortho. vic. Xylidin $[CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1 : 2 : 3]$,
   orth. as. „ $[CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1 : 2 : 4]$,
   meta- „ $[CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1 : 3 : 4]$,
   para- „ $[CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1 : 4 : 6]$.
C. 1 : 2 : 5-Nitrotoluidin $[CH_3 : NH_2 : NO_2]$,
   1 : 3 : 4- „ $[CH_3 : NO_2 : NH_2]$,
   1 : 2 : 4- „ $[CH_3 : NO_2 : NH_2]$.
D. o-, m-, p-Amidobenzoësäure.
E. 1 : 2 : 3 Toluylendiamin,
   1 : 3 : 4 „
   1 : 2 : 5 „

Die Toluidine kuppeln sich leicht, die para-Verbindung

[1]) Paal, Ber. 18, 367 und 2254.
[2]) Knorr, Ber. 17, 2869 und 18, 1565.

ist bereits von Knorr[1]) hergestellt, der betreffende Ester ist krystallinisch.

meta-Toluidin giebt mit Diacetbernsteinsäureester einen flüssigen Ester, Ausbeute 80 %.

ortho-Toluidin dagegen wieder einen krystallinischen Ester, Ausbeute 85—90 %.

Die untersuchten Xylidine kuppeln sich sämtlich und verhältnismässig leicht mit dem 1,4-Diketon.

ortho. vic. Xylidin lieferte eine geringe Ausbeute, Ester fest.

orth. ass. Xylidin lieferte eine quantitative Ausbeute, Ester fest.

m-Xylidin lieferte einen flüssigen Ester, Ausbeute 40 %.

para-Xylidin lieferte 85 % Ausbeute, Ester fest.

Bei der Untersuchung der Nitraniline ergab sich die Thatsache, dass sich die ortho-Verbindung nicht mit Diacetbernsteinsäureester kuppeln liess. Es ist nicht anders zu erklären, als dass die Nachbarschaft der sauren NO_2-Gruppe störend wirkt und die Kupplung verhindert.

para-Nitranilin lässt sich leicht mit dem 1,4-Diketon kondensiren, Ausbeute fast quantitativ. Ester sehr schöne Krystalle.

meta-Nitranilin lässt sich nur schwierig kondensieren, der Ester wird nicht fest, Ausbeute an Dikarbonsäure 40 %.

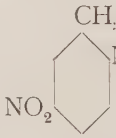
Dieses letzte Resultat stimmt nun nicht mit der E. Wedekindschen[2]) Beobachtung überein, „dass die Nitrogruppe ausschliesslich die Fähigkeit besitzt, die Metastellung zu bevorzugen". Hier bei der Kondensation mit Diacetbernsteinsäureester verhält es sich gerade umgekehrt, die Parastellung wird durchaus bevorzugt, während die Metastellung nur schwierig in Reaktion tritt.

---

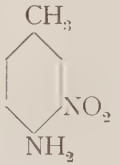
[1]) Knorr, Ber. 18, 303.

[2]) E. Wedekind, Ber. 32, 426.

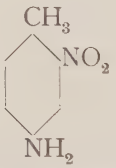
Ein ganz eigentümliches Verhalten zeigten nun die Nitrotoluidine gegen Diacetbernsteinsäureester.

1 : 2 : 5-Nitrotoluidin  kuppelt sich nicht,

weder in alkoholischer Lösung, noch in Eisessig. Die Parastellung der NH_2- zur NO_2-Gruppe sollte dies eigentlich bedingen, wie dies z. B. beim para-Nitranilin der Fall ist, hier scheint also die Nachbarschaft des Methyls die Kupplung zu verhindern.

1 : 3 : 4-Nitrotoluidin  lässt sich ebenfalls

nicht mit dem 1,4-Diketon zu einem Pyrrolderivat vereinigen.

1 : 2 : 4-Nitrotoluidin  kuppelt sich jedoch

leicht. Ester krystallinisch. Ausbeute 65 %. Bei diesem Nitrotoluidin steht die NH_2-Gruppe in Parastellung zum Methyl und gleichzeitig in Metastellung zur Nitrogruppe. Eine genügende Erklärung lässt sich schwer erbringen, warum die Kupplung hier glatt vor sich geht, während dies bei dem 1 : 2 : 5-Nitrotoluidin nicht der Fall ist.

Die Amidobenzoësäuren waren in ihrem Verhalten gegen das 1,4-Diketon ähnlich wie die Toluidine, die COOH-Gruppe übte keinen störenden Einfluss aus.

para-Amidobenzoësäure bindet sich mit Diacetbernsteinsäureester sehr leicht zu einem Pyrrolderivat. Ester krystallinisch, Ausbeute 90 % der Theorie.

meta-Amidobenzoësäure kuppelt sich jedoch schwieriger nach längerem Kochen unter Rückfluss, Ester krystallinisch, Ausbeute 65—70 %.

Anthranilsäure kuppelt sich wieder leicht, Ausbeute fast quantitativ, Ester krystallinisch.

Die Amidobenzoësäuren stimmen insofern mit den Toluidinen in ihrem Verhalten gegen Diacetbernsteinsäureester überein, als die para- und ortho-Stellung jedesmal die bevorzugtere ist, und daher leicht und in guter Ausbeute in Reaktion treten.

Grössere Bedeutung gewinnen nun diese Fragen, wenn es sich um Kuppelungsversuche mit Körpern handelt, die zwei oder mehrere Amidogruppen enthalten. Hierbei muss festgestellt werden, welchen Einfluss Qualität und Position von Atomen und Molekülen, die in den aromatischen Kern des Diamins eintreten, auf die Amidogruppe ausüben. „Es ist dabei," um mit C. Bülow[1]) zu sprechen, „Rücksicht zu nehmen, einerseits auf die Indifferenz und die Elektronegativität der Substituenten und andererseits auf deren relative Stellung zu den zwei basischen Amido-Molekeln." Einzelne Thatsachen, welche in naher Beziehung zu diesen Fragen stehen, sind bekannt, z. B., dass 1,2-Diamido-4-nitrobenzol[2]) eine einsäurige Base ist, dass das zweisäurige Salz des 1:4-Diamido-2-nitrobenzols[3]) beim Umkrystallisiren aus Wasser in das einsäurige übergeht und dass diese Base, in salzsaurer Lösung, selbst bei einem Überschuss von Natriumnitrit nicht eine Tetrazo-, sondern nur eine Diazoverbindung liefert. Erst wenn man diese mit einem Komponenten zum Azofarbstoff zusammen gelegt hat, tritt der basische Charakter der zweiten, bis dahin inaktiven Amidogruppe wieder zu Tage, da sie sich nun, im Gegensatz von vorher, äusserst leicht diazotiren lässt.

Es ergiebt sich hieraus, dass die in den Kern des Diamins eingeführten elektronegativen Atome oder Molekeln, die Basi-

[1]) C. Bülow, Ber. 33, 2364.

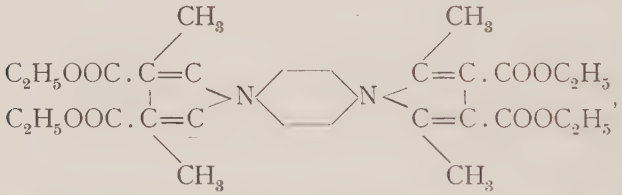
[2]) Gottlieb, Ann. d. Chem. 85, 27.

[3]) Bülow u. Mann, Ber. 30, 985.

cität der Amidogruppe mehr oder weniger stark beeinflussen. Die Frage, welche von beiden unter solchen Umständen die grösste Wandlung erlitten hat, war bis dahin nur gestreift worden.[1])

Um die Entscheidung darüber endgültig festzustellen, machte C. Bülow[2]) Kuppelungsversuche mit Diacetbernsteinsäureester. Er ging von der Annahme aus, dass die relativ stärkste basische Gruppe auch das energischste Reaktionsbestreben hat.

Diese Annahme wurde gestützt durch die Beobachtung, dass die nicht substituirten Basen, wie beispielsweise das p-Phenylendiamin, selbst bei Anwendung von nur einem Molekül Diacetbernsteinsäureester auf ein Molekül des genannten Körpers in guter Ausbeute folgendes Kondensationsprodukt giebt:

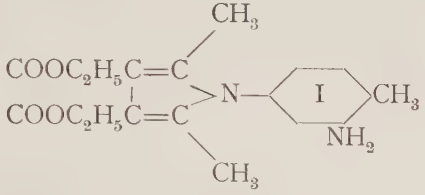


welches durch Zusammentritt von 1 Molekül Base mit zwei Molekülen des angewandten 1:4-Diketons entsteht, während das gewöhnliche 1-monomethylsubstituirte 2,4-Diamidobenzol unter denselben Bedingungen sich nur mit einem Molekül[3]) kuppelt. Das Verhalten des m-Toluylendiamin gegen 1:4-Diketon war interessant insofern, als die dem Methyl gegenüber liegende Amidogruppe zu allererst in Reaktion trat und umgekehrt, dass die orthoständige Amidogruppe durch das Methyl in ihrer Aktionsfähigkeit behindert war. Auch diese konnte man zum Eingriff in das 1:4-Diketon zwingen, allerdings nur auf Umwegen.

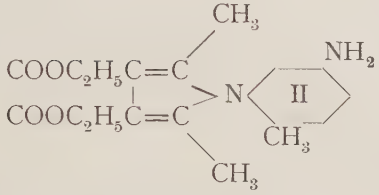
---

[1]) Bülow, Ber. 29, 2284.
[2]) Bülow, Ber. 33, 2364.
[3]) Knorr, Ann. d. Chemie 236, 303.

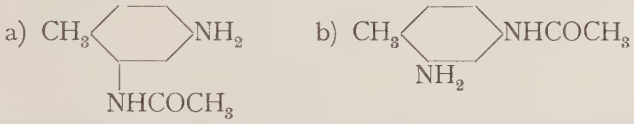
Die Konstitution des Kondensationsproduktes musste demnach folgende sein:



und nicht:



Der Beweis für diese Behauptung wurde erbracht gemäss den Wallachschen Untersuchungen. Dieser stellte mit Sicherheit fest, dass man zu zwei isomeren Monoacetyltoluylendiaminen gelangen kann, wenn man von dem o- oder p-Acetyltoluid ausgehend die entsprechenden Nitrokörper erzeugt und dann reduzirt. Aus ersterem bildet sich die bei 140° schmelzende Verbindung a, aus letzterem der bei 161° schmelzende Körper b.



C. Bülow hat nun bewiesen, dass, wenn man den Körper a mit Diacetbernsteinsäureester kondensirt und die Acetylgruppe abspaltet ausschliesslich Produkt I erhalten werden muss, dementsprechend muss b das Produkt II liefern.

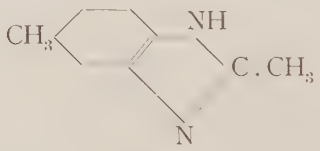
Dieser Nachweis steht mit einer Beobachtung Tiemanns[1]) im Einklang. Durch längeres Kochen von 1 Mol. Gew.

[1]) Tiemann, Ber. 3, 221.

m-Toluylendiamin mit etwas weniger als 2 Mol. Gew. Eisessig, verdünnt mit etwas Wasser, erhielt er ganz überwiegend das in p-Stellung acetylirte Produkt. Auch diese Erscheinung lässt sich nur durch die Annahme erklären, dass gerade die mit Eisessig in Reaktion tretende Amidogruppe im Vergleich zur zweiten, weit aktiver ist, — und das muss auf den Einfluss des para- bezw. orthoständigen Methyls zurückgeführt werden.

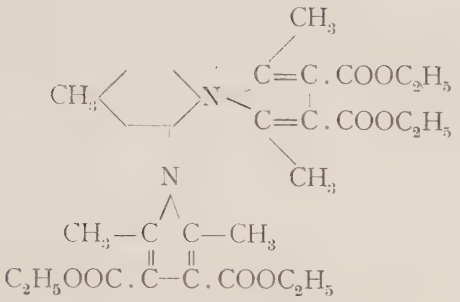
Nachdem nun so die Basicitätsdifferenz des m-Toluylendiamins befriedigend festgestellt war, wurde das Verhalten des unsymmetrischen o-Toluylendiamins $CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4$ von mir einer genauen Prüfung unterzogen. Es ergab sich die Thatsache, dass auch in ihm die dem Methyl gegenüberstehende para-Amidogruppe stärker basisch ist als diejenige, welche sich in Metastellung befindet.

Die Methoden der Monoacetylirung des Diamins oder die der Elimination des einen Essigsäurerestes aus dem 1 : 3 : 4-Diacetyltoluylendiamin konnten hier nicht angewandt werden, da die Base bei der Behandlung mit Eisessig und selbst dann, wenn man das Nitro-acet-(p)toluid ($CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4$) unter den geeignetsten Bedingungen reduzirt, nicht in die gewünschten Verbindungen, sondern in das Dimethylbenzimidazol (o-Toluylenacetamidin) von der Formel

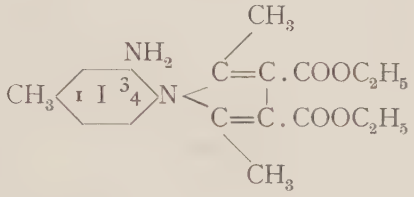


übergeht.

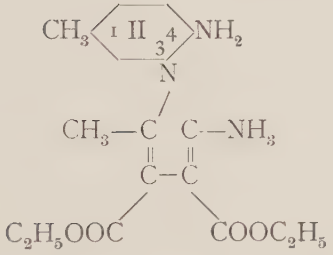
Auch schien es von vornherein fraglich, ob 1,2-Diamine mit 1,4 Diketonen überhaupt zu Pyrrolderivaten kondensirbar seien, oder ob nicht etwa anderweitige, unvorhergesehene Körper gebildet würden. Es hat sich aber ergeben, dass das o-Toluylendiamin grosse Neigung zeigt, mit zwei Molekeln Diacetbernsteinsäureester zu reagiren und den Toluylendis [2,5-dimethyl-3,4 dicarbonsäureester] von der Formel



zu bilden. Unter anders gewählten Bedingungen gelingt es indessen ziemlich leicht, beide Komponenten in äquimolekularen Mengen zu vereinigen, wobei dann, je nach der relativen Stärke der Amidogruppen, entweder die Verbindung



oder



oder aber beide zusammen entstehen müssten. Letztere Möglichkeit trat nicht ein, da es nicht gelang, aus der Reaktionsflüssigkeit mehr als ein einziges Pyrrolderivat mit freier Amidogruppe zu isoliren. Die endgültige Entscheidung über die wirkliche Zusammensetzung, d. h. die Entscheidung zwischen Formel I und II, konnte durch Entamidirung geführt werden: Amido-[2,5-dimethylpyrrol-3,4-dikarbonsäureester] wurde diazotirt, die gewonnene Diazoverbindung zum Hydrazin reduzirt

und endlich die $NHNH_2$-Gruppe nach bekannter Methode durch Wasserstoff ersetzt. Der auf diese Weise erhaltene Tolyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dikarbonsäureester musste dann identisch sein mit dem aus p-Toluidin oder mit dem aus m-Toluidin und Diacetbernsteinsäureester entstehenden Pyrrolabkömmling.

Da es sich nun herausstellte, dass das Entamidirungsprodukt mit dem Knorrschen[1]) N-p-Tolyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dikarbonsäureester, sein Verseifungsprodukt mit der entsprechenden Säure und sein aus ihm entstehendes Tolyldimethylpyrrol mit der Knorrschen Base völlig übereinstimmten, so ist unzweifelhaft erwiesen, dass sich bei der äquimolekularen Kondensation des unsymmetrischen o-Toluylendiamins mit Diacetbernsteinsäureester nur die paraständige Amidogruppe, als die relativ stärkere von beiden beteiligt.

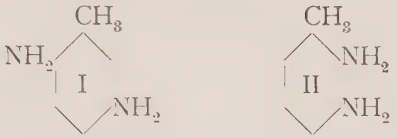
C. Bülow hat darauf hingewiesen, dass sich die beiden NH_2-Gruppen substituirter Diamine graduell verschieden verhalten. Er erbrachte den Beweis, dass die relative stärkere basische sich zuerst mit Diacetbernsteinsäureester unter H_2O-Austritt zu einem Pyrrol vereinigt. Diese Kondensationsreaktion ist demnach zu einem Mittel geworden, die Basicitätsdifferenz der beiden NH_2 in den genannten Basen zu studiren. Die seitherigen Untersuchungen hatten, wie bereits angeführt, ergeben, dass, wenn ein Methyl und zwei Amine am Benzolkern hängen, die zum CH_3 in para-Stellung befindliche NH_2-Gruppe reaktionsfähiger als die ortho-[2]) oder meta-ständige[3]) ist.

Nachdem dies erkannt worden war, wirft sich die Frage auf: wie verhalten sich nun aber die beiden letzteren zu einander, wenn sie zusammen mit CH_3 in der gleichen Molekel vorhanden sind? Ist die ortho- oder die meta-Amidogruppe die basischere? Bei Erledigung dieses allgemeinen Falles ist

---

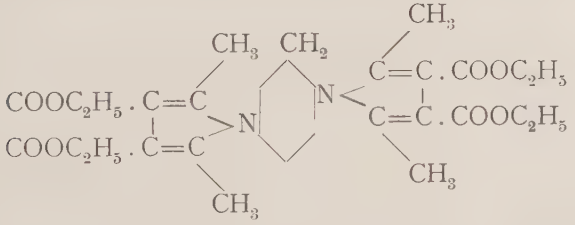
[1]) Knorr, Ber. 18, 299.
[2]) C. Bülow, Ber. 33, 2364.
[3]) Bülow und List, Ber. 35, 185.

indessen weiterhin wohl noch zu unterscheiden zwischen zwei folgenden speziellen Formeln:

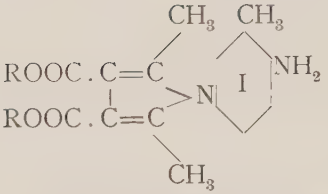


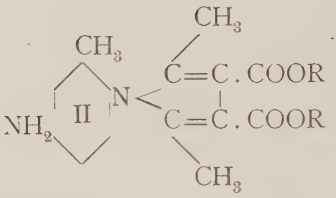
In beiden nimmt je eine Amidogruppe zum Methylrest die benachbarte, die andere die Metastellung ein, trotzdem ähneln sich die gekennzeichneten Basen sonst nur wenig. I ist ein Paradiaminabkömmling, II ein vicinales Orthodiamin. Daraus folgt, dass beide gesondert auf die Basicitätsdifferenzen ihrer Amidogruppe zu untersuchen sind, da man sicherlich nicht ohne weiteres schliessen darf, dass, wenn z. B. in I das orthoständige NH_2 das relativ stärkere wäre, dasselbe Verhältnis nun notwendigerweise auch für II obwalten müsste.

Zunächst wurde nun das Verhalten des para-Toluylendiamins geprüft, es ergab sich die Thatsache, dass es unter geeigneten Bedingungen leicht gelingt, molekulare Mengen der Base mit Diacetbernsteinsäureester zu einem einheitlichen Körper zu kuppeln. Gleichwohl besteht bei diesem Diamin die Tendenz, sich mit 2 Molekeln Diacetbernsteinsäureester (dem entsprechend bildet die Base leicht zweisäurige Salze) zum p-Toluylendiamindis-[2,5-dimethyl-3,4-dikarbonsäureester] zu vereinigen.



Kuppelt sich ein Molekül mit einem Molekül, so kann das in zweierlei Weise geschehen, entweder bildet sich die Verbindung I oder II:

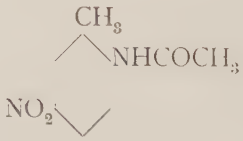




Eine definitive Entscheidung darüber, welche der beiden Formeln dem Kondensationsprodukt nun wirklich zukommt, kann durch Entamidirung gefällt werden. Entfernt man z. B. aus einem nach I zusammengesetzten Produkt die Amidogruppe nach einer der bekannten Methoden, so gelangt man zu einem Toluylendimethylpyrroldikarbonsäureester, der durchaus übereinstimmen müsste mit dem aus m-Toluidin und Diacetbernsteinsäureester zu gewinnenden Präparat — während aus II nach gleichartiger Behandlung der Pyrroldikarbonsäureester entstehen würde, der direkt aus ortho-Toluidin und 1:4-Diketon erhalten werden kann. Da nun gefunden wurde, dass man aus dem äquimolekularen Kondensationsprodukt durch Entamidirung zu dem letzterwähnten Pyrrolderivat gelangt, so ist durch dieses Resultat erwiesen, dass im para-Toluylendiamin [$CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1:2:5$] die orthoständige Amidogruppe eine stärkere Basicität besitzt als die meta-ständige.

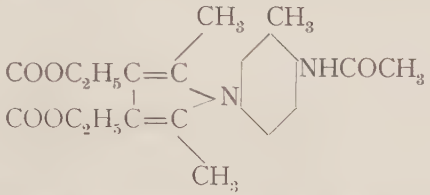
Auch auf andere Weise als durch Entamidirung sollte sich die Basicitätsdifferenz des para-Toluylendiamins bestimmen lassen und zwar ebenso, wie das C. Bülow[1]) nach der Wallachschen Methode bei dem m-Toluylendiamin durchgeführt hat.

Kocht man Nitrotoluidin [$CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1:2:5$] mit Essigsäure und etwas Anhydrid, so erhält man leicht folgendes Acetylprodukt:



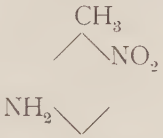
[1]) C. Bülow, Ber. 33, 2364.

wird dieses dann vorsichtig mit Essigsäure und Zinn reduzirt, so erhält man ein Monoacetyltoluylendiamin, das sich unter geeigneten Bedingungen mit Diacetbernsteinsäureester zu einem Pyrrolderivat kuppelt.



Dieser Körper ist anfangs ölig und wird nur sehr schwer krystallinisch, auch lässt er sich nur äusserst schwierig umkrystallisiren. Nach wochenlangem Stehen im Eisschrank bilden sich die ersten Krystallnadeln, ein fettiger, öliger Überzug haftet denselben auch nach längerem Trocknen im Exsiccator an. Schmelzpunkt ungenau, ca. 105—106°.

Andererseits kann man sich nach den Grellschen[1]) Arbeiten ein Dinitrotoluol 1:2:5 darstellen und aus diesem durch partielle Reduktion ein Nitrotoluidin 1:5:2.



Acetylirt man dasselbe und reduzirt darauf vorsichtig, so kann man nun mit dem 1:4-Diketon kuppeln und muss dann zu dem isomeren Pyrrolderivat gelangen.

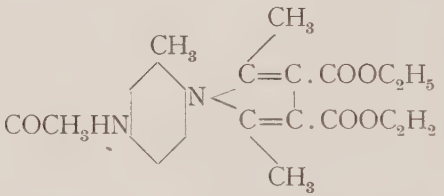
Hat man so die beiden Körper hergestellt, so wird sich leicht ermitteln lassen, in welcher Weise das aus dem freien para-Toluylendiamin und Diacetbernsteinsäureester gewonnene Produkt zusammengesetzt ist, da man nur zu acetyliren braucht und den Schmelzpunkt festzustellen hat.

Leider liessen sich diese Voraussetzungen nicht durchführen. Man gelangt aus dem 1:2:5-Nitrotoluidin (nach der

[1]) Fr. Grell, Beiträge zur Kenntnis der Dinitrotoluole, Inaugural-Dissertation.

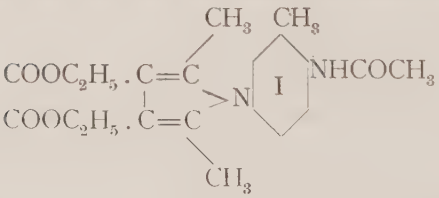
Grellschen Arbeit) nur unter sehr schlechter Ausbeute zum entsprechenden Dinitrotoluol und aus diesem durch partielle Reduktion zum Nitrotoluidin 1 : 5 : 2-[$CH_3 : NH_2 : NO_2$], wobei die Ausbeute auch wieder eine schlechte war. Aus diesem Grunde musste die Beweisführung nach der Wallachschen Methode unterbleiben.

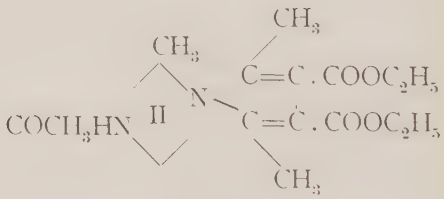
Acetylirt man das aus para-Toluylendiamin und Diacetbernsteinsäureester gewonnene Produkt, so erhält man einen Körper, dessen Konstitution nach dem früher geführten Beweis bekannt ist:



Aber auch dieses Pyrrolderivat ist harzig und wird erst nach langem Stehen in Kältemischung fest; in Alkohol und Äther, auch in Benzol löst es sich leicht und fällt dann später wieder harzig aus. Lässt man längere Zeit in der Kälte stehen, so erhält man wohl einen festen Körper, doch ist derselbe nicht analysenrein. Schmelzpunkt 120—125°.

Vergleicht man nun das zuerst erwähnte Acetylpyrrolderivat mit dem der para-Toluylendiamin-Kondensation,





so ergiebt sich, dass beide Körper verschieden aufgebaut sind. I schmilzt bei 105—106°, II bei 120—125°. Die Konstitution von I ist bekannt, da der Diacetbernsteinsäureester nur mit der unbeschützten NH_2 Gruppe reagiren konnte. Folglich kann man auch hieraus schliessen, dass im para-Toluylendiamin die NH_2-Gruppe in ortho-Stellung die basischere ist, denn anderenfalls hätte ein Körper entstehen müssen, der nach dem Acetyliren genau I gleicht.

Wie bereits erwähnt wurde, zeigen einige Diamine grosse Neigung, mit zwei Molekülen eines 1:4-Diketons in Reaktion zu treten, auch wenn die Gewichtsmengen in Verhältnis von 1 Molekül zu 1 Molekül angewandt werden. So z. B. binden sich nicht substituirte Diamine, wie para-Phenylendiamin ohne weiteres und zwar nur ausschliesslich mit 2 Molekülen Diacetbernsteinsäureester zu einem Dis-Pyrrolderivat, während dies beim unsymmetrischen ortho-Toluylendiamin und bei der Paraverbindung erst nach längerem Kochen geschieht, anderenfalls aber äquimolekulare Bindung eintritt. Bei den Versuchen jedoch, das benachbarte ortho-Toluylendiamin mit dem 1:4-Diketon zusammenzulegen, ergab sich die Thatsache, dass es nicht gelingt, 1 Molekül Diamin mit einem Molekül Diacetbernsteinsäureester zusammenzulegen, es treten sofort beide Amidogruppen in Reaktion.

Somit verhält sich das ortho. vic. Toluylendiamin etwas anders als die untersuchten Isomeren; in dem Meta- und in unsymmetrischen Ortho-Diamin ist die para-Amidogruppe die reaktionsfähigere, in dem para-Diamin aber die ortho-ständige NH_2-Gruppe, während bei der 1:2:3-Stellung eine Basicitätsdifferenz nicht nachgewiesen werden konnte.

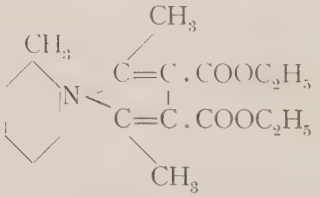
Experimenteller Teil.

1. ortho-Toluidin und Diacetbernsteinsäureester.

1 Molekül ortho-Toluidin = 4,0 g und 1 Molekül Diacetbernsteinsäureester = 9,8 g werden mit 40 g Eisessig und 10 g Wasser 3 Stunden lang unter Rückfluss gekocht, dann mit 20 ccm H_2O verdünnt und 2 Stunden weiter gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich eine ölig-harzige Masse aus, dieselbe wird in Äther gelöst und dann mit Sodalösung und verdünnter HCl gereinigt. Nach Verdunsten des Äthers bleibt wiederum der ölige Körper zurück, auch nach dem Fraktioniren im Vakuum tritt keine Veränderung ein. Lässt man jedoch eine niedrige Temperatur von 5—6° unter Null auf den Ester mehrere Tage lang einwirken, so geht er in die feste Form über und lässt sich dann auch leicht aus Alkohol umkrystallisiren, wobei man jedoch wiederum die niedrige Temperatur anwenden muss. In den bekannten Solventien ist er leicht löslich, auch von CHl beim Kochen, beim Erkalten scheidet er sich jedoch teilweise wieder aus. Schmelzpunkt des Esters 46—47°. Ausbeute gut.

0,1900 g Substanz, B = 738 mm, T = 12°, V = 7,2 ccm N. Gefunden = 4,36% N, berechnet = 4,2 N.

Die Konstitution des Esters ist daher folgende:



o-Tolyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dikarbonsäureester.

$C_{19}H_{23}O_4N$ = 327 M. G.

Die zugehörige Dikarbonsäure wird durch Verseifen des Esters dargestellt. 5,0 g Ester werden mit 40,0 g Methylalkohol, in dem 10,0 g Ätzkali gelöst sind, eine halbe Stunde lang unter Rückfluss gekocht, es scheidet sich das Kalisalz sehr bald aus. Letzteres wird nach dem Abdampfen des Alkohols in H_2O gelöst und, nachdem eine Probe mit Essigsäure keine Fällung gab, sofort mit verdünnter HCl versetzt. Die Dikarbonsäure fällt vollständig aus als flockiger, weisser Niederschlag. Gereinigt wird die Säure durch Auflösen in Soda und Wiederausfällen mit verdünnter HCl. Dieselbe ist leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Benzol und Ligroin und giebt in ausgezeichneter Weise die Fichtenspanreaktion.

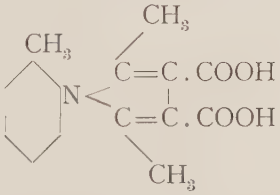
Aus Alkohol umkrystallisirt, rötlich-weisse Prismen. Schmelzpunkt 203—204° unter Zersetzung.

Die Stickstoffanalysen geben folgende Werte:

I. Substanz 0,1874, B = 733 mm, T = 20°, V = 9,0 ccm N. Gefunden N = 5,29 %, berechnet N = 5,1 %.

II. Substanz 0,2942, B = 737 mm, T = 22°, N = 13 ccm. Gefunden N = 4,84 %, berechnet N = 5,1 %.

Die Konstitution der Dikarbonsäure ist folgende:



$C_{15}H_{15}O_4N$ = 273 M. G.

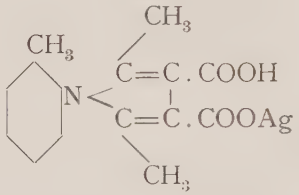
o-Tolyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dikarbonsäure.

Löst man die Dikarbonsäure in überschüssigem Ammoniak und verdampft letzteres so weit, dass es durch den Geruch nicht mehr wahrnehmbar ist, so bildet sich das saure Ammoniumsalz der Dikarbonsäure. Versetzt man nun mit Silbernitratlösung, so giebt es sofort einen Niederschlag von saurem Silbersalz. Dieses ist unlöslich in den bekannten Lösungsmitteln; von NH_3 und KCn wird es dagegen sofort gelöst, mit

$Na_1(OH)$ scheidet sich schwarzes Ag_2O ab. Beim Glühen geben die Dämpfe sofort die Pyrrolreaktion. Analyse des sauren Silbersalzes:

0,3196 g Substanz hinterlassen nach dem Glühen im Gebläse 0,0888 g Silber. Gefunden = 27,8 % Ag, berechnet = 28,4 %.

Die Formel muss daher folgende sein:



$C_{15}H_{14}O_4N \cdot Ag = 380$ M. G.

2. meta-Toluidin und Diacetbernsteinsäureester.

Kocht man die beiden Komponenten genau in demselben Verhältnis wie bei dem vorigen, so resultirt ein dickflüssiges Öl, das aber nach dem Reinigen mit Soda bezw. Alkali und Säure und nach tagelangem Stehen in der Kälte nicht fest wird. Infolgedessen wird der Ester in die entsprechende Dikarbonsäure durch Kochen mit alkalischem Methylalkohol überführt. Das Kalisalz scheidet sich alsbald aus und wird nach dem Verdampfen des Alkohols in Wasser gelöst.

Beim schwachen Ansäuern mit Essigsäure entstand eine geringe, milchige Trübung, dieselbe wurde abfiltrirt, und nun rief verdünnte HCl einen voluminösen, weissen Niederschlag der m-Tolyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dikarbonsäure hervor. Gereinigt wird dieselbe durch Auflösen in Soda und Ausfällen mit HCl, sie löst sich leicht in Alkohol und Äther, schwieriger in Benzol, Chloroform und Ligroin.

Nach dem Umkrystallisiren hatte sie den Schmelzpunkt von 222—223° unter Zersetzung.

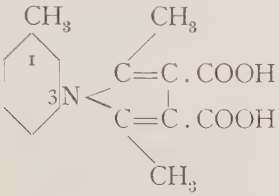
Eine Elementaranalyse ergab folgende Werte:

Substanz 0,2640 g, N = 12,6 ccm, B = 737 mm, T = 24°. Gefunden 5,10 % N, soll 5,12 % N.

Substanz 0,2588, $CO_2 = 0{,}621$ g, $H_2O = 0{,}1278$ g.

Gefunden $\begin{cases} C = 65{,}6\ \% \\ H = 5{,}17\ \% \end{cases}$ soll $\begin{cases} C = 65{,}9\ \% \\ H = 5{,}4\ \% \end{cases}$.

Die Konstitution ist folgende:



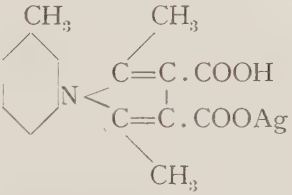
$C_{15}H_{15}O_4N = 273$ M. G.

Das saure Silbersalz

wird in derselben Weise wie bei der ortho-Tolydimethylpyrroldikarbonsäure hergestellt. Es ist ein amorphes Pulver, löst sich in NH_3 und in KCy-lösung und giebt mit Alkali schwarze Abscheidung von Ag_2O. Gegen die gebräuchlichen Lösungsmittel verhält es sich indifferent. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,2762 g Silbersalz hinterlassen beim Glühen 0,0776 g Ag. Gefunden Silber $= 28{,}4\ \%$, berechnet $= 28{,}4\ \%$.

Die Formel ist also demnach folgende:



$C_{15}H_{14}O_4NAg = 380$ M. G.

Meta-Tolyl-2,5-dimethylpyrrol.

Erhitzt man die Dikarbonsäure über den Schmelzpunkt hinaus, so geht das freie m-Tolyldimethylpyrrol in farblosen Dämpfen über.

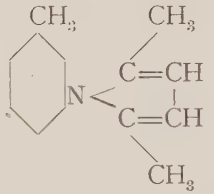
5,0 g Säure wurden im Fraktionirkolben bei einem Druck von 660 m auf 200° erhitzt, die Substanz fing an zu schmelzen und CO_2 entwich. Zwischen 220° und 225° ging ein hell-

gelbes Öl über, welches in der Vorlage sehr bald krystallinisch wurde und nach dem Umkrystallisiren aus Äther den Schmelzpunkt von 55° zeigte.

Das freie Pyrrol ist leicht löslich in Äther, Benzol und Alkohol, nicht löslich in Alkali und Säure. Mit Wasserdämpfen entweicht es leicht und zeigt neben der Fichtenspanreaktion den eigentümlich beissenden Geruch eines Pyrrols.

Substanz 0,2734, Bar. = 737 mm, T = 14°, Vol. = 17,4ccm.
Gefunden = 7,4% N,
berechnet = 7,6% N

für die Formel:



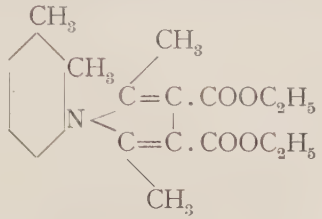
m-Tolyl-2,5-dimethylpyrrol $C_{13}H_{15}N$ = 185 M. G.

3. orth. vic. Xylidin und Diacetbernsteinsäureester.

1 Molekül orth. vic. Xylidin = 2,5 g und ein Molekül Diacetbernsteinsäureester = 5,32 g werden mit einer Lösung von 20 ccm Alkohol, 20 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser vier bis fünf Stunden am Rückflusskühler gekocht. Verdünnte man darauf mit wenig H_2O, so entsteht eine ölige Abscheidung, die nach 24stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur krystallinische Form annahm. Das Kondensationsprodukt wird umkrystallisirt aus Alkohol; feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 83°.

In HCl löst es sich beim Erwärmen, beim Erkalten und beim Verdünnen mit H_2O scheidet es sich wieder aus. Ferner ist es leicht löslich in Eisessig, Benzol, Ligroin und Äther und giebt sofort die Fichtenspanreaktion. Hieraus geht hervor, dass sich das orth. vic. Xylidin mit Diacetbernsteinsäureester zu

einem Pyrrolderivat vereinigt hat und zwar zu einem orth. vic. Xylyl-2,5-methylpyrrol-3,4-dikarbonsäurester.



$C_{20}H_{25}O_4N = 343$ M. G.

Substanz 0,1670, $CO_2 = 0{,}4265$, $H_2O = 0{,}1120$.

Gefunden $\begin{cases} C = 69{,}65\,\% \\ H = 7{,}44\,\% \end{cases}$

berechnet $\begin{cases} C = 69{,}9\,\% \\ H = 7{,}28\,\% \end{cases}$

4. orth. as. Xylidin und Diacetbernsteinsäureester.

Die Komponenten werden im gleichen Verhältnis wie bei dem vorigen Kondensationsprodukt in Alkohol und Eisessig gelöst und dann 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich zunächst nichts ab, dagegen beim vorsichtigen Zutröpfeln von Wasser ein weisser, feiner Niederschlag. Giebt man nun gerade soviel Alkohol hinzu, dass die ursprüngliche Abscheidung sich wieder löst, dann bilden sich nach einiger Zeit weisse Krystallnadeln in reichlicher Menge. Ausbeute fast quantitativ.

Der Ester löst sich schwierig in HCl, nach dem Verdünnen mit H_2O fällt er dann sofort wieder aus. In Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin ist er leicht löslich. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol hatte er den Schmelzpunkt von 70—71°.

Eine Elementaranalyse ergab folgende Werte:

Substanz 0,2482 g, Bar. = 737 mm, T = 25°, Vol. = 9,2.

Gefunden $N = 4{,}01\,\%$.

Substanz 0,3262 g, Bar. = 737 mm, T = 21°, Vol. = 12,8.

Gefunden N = 4,3%.

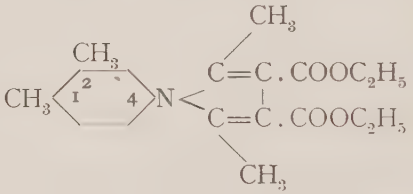
Berechnet N = 4,08%.

Substanz 0,2625 g, CO_2 = 0,6710, H_2O = 0,1714.

Gefunden { C = 69,75%, H = 7,25%.

Berechnet { C = 69,9%, H = 7,28%.

Aus den Analysen und der Pyrrolreaktion mit Fichtenspan geht hervor, dass sich orth. ass. Toluidin mit Diacetbernsteinsäureester unter H_2O-Austritt zum Pyrrolderivat vereinigt hat; ihn muss daher die Formel zukommen:



orth. ass. Xylyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dikarbonsäureester.

$C_{20}H_{25}O_4N$ = 343 M. G.

5. para-Xylidin und Diacetbernsteinsäureester.

Gleiche Mengen werden in denselben Lösungsmitteln wie bei den vorigen Präparaten 4 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Beim Erkaltenlassen scheidet sich zuerst ein dünnflüssiges Öl ab, das aber nach mehreren Stunden krystallinisch wurde. Krystallisirt man aus Alkohol um, so erhält man schöne, weisse Tafeln des gewünschten Esters.

Schmelzpunkt 68—69°. Ausbeute 85% der Theorie.

Der Ester löst sich beim Erwärmen in HCl, scheidet sich aber beim Verdünnen mit H_2O wieder ab. In Lygroin, Benzol, Äther und Alkohol ist er leicht löslich.

Die Fichtenspanreaktion zeigt er sofort.

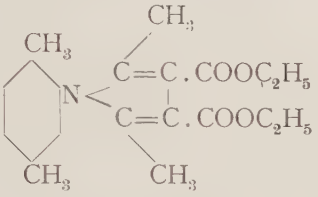
Die Elementaranalyse bestätigte die Reinheit des Körpers, es gab folgende Werte:

Substanz 0,3289, $CO_2 = 0,8406$, $H_2O = 0,2169$.

Gefunden $\begin{cases} C = 69,7\ ^0/_0; \text{ soll} = 69,9\ ^0/_0. \\ H = 7,32\ ^0/_0; \text{ soll} = 7,28\ ^0/_0. \end{cases}$

Substanz = 0,359, Bar. = 731 mm, T = 24°, Vol. = 13,2 cm. Gefunden 3,98 %, soll 4,08 % N.

Der Ester ist also in der gewünschten Weise zusammengesetzt, ihm kommt die Konstitutionsformel zu:



p-Xylyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dikarbonsäureester.

$C_{20}H_{25}O_4N = 343$ M. G.

6. m-Xylidin und Diacetbernsteinsäureester.

4,0 g m-Xylidin und 8,52 g Diacetbernsteinsäureester wurden in 60 ccm Eisessig gelöst, mit 10 ccm H_2O verdünnt und dann eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Dann wurde mit 50 ccm H_2O verdünnt und 2 Stunden lang weiter gekocht. Nach dem Filtriren und Erkalten fällt das Reaktionsprodukt harzig aus, und da es nicht fest werden wollte, wurde dasselbe in Äther aufgenommen und mit Alkali und verdünnter HCl gereinigt. Nach Abdestilliren des Äthers blieb eine braune, harzige Masse zurück, dieselbe wurde fraktionirt; bei 270 bis 285° und bei einem Druck von 40 mm wurde ein hellgelbes, dickflüssiges Öl erhalten, das durch Kältemischung nicht krystallinisch wurde.

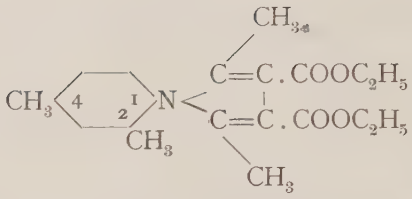
Die Verbrennung des Esters ergab folgende Werte:

Substanz 0,1850 g, $H_2O = 0,1232$, $CO_2 = 0,4760$ g.

Gefunden $\begin{cases} C = 70,1\ ^0/_0, \\ H = 7,45\ „ ; \end{cases}$

berechnet $\begin{cases} C = 69,9\ ^0/_0, \\ H = 7,28\ „ \end{cases}$

für die Formel:



m-Xylyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dkiarbonsäureester.
$C_{20}H_{25}O_4N = 343$ M. G.

Um den Ester in die entsprechende Dikarbonsäure überzuführen, wurden 3 g in möglichst wenig Methylalkohol gelöst und eine Lösung von 6,0 g Ätzkali in 30 g Methylalkohol hinzugefügt. Nach kurzem Kochen schied sich das Kalisalz aus, dasselbe löste sich nach Verdampfen des Alkohols vollständig in Wasser.

Beim Neutralisiren und schwachen Ansäuern mit Essigsäure entstand kein Niederschlag, es fiel also keine Monokarbonsäure aus, dagegen wurde auf Zusatz von verdünnter HCl eine starke Abscheidung der Dikarbonsäure erhalten. Zur Reinigung wurde diese in Soda gelöst und nach dem Ansäuern durch Essigsäure mit HCl wieder ausgefällt.

Umkrystallisirt aus Alkohol, die feinen rotbraunen Nadeln hatten einen Schmelzpunkt von 203° bis 205° unter Zersetzung.

In dem bekannten Lösungsmittel ist die Dikarbonsäure verhältnismässig leicht löslich.

Die Analyse ergab folgendes:

Substanz = 0,1078 g, $H_2O = 0{,}0562$, $CO_2 = 0{,}2634$.

Gefunden { C = 66,65 % H = 5,8 „ ; berechnet { C = 66,9 % H = 5,9 „ .

Für die Formel $C_{16}H_{17}O_5N = 287$ M. G.

Das hierzu gehörige Pyrrol wurde aus der Säure erhalten durch Erhitzen über den Schmelzpunkt. Bei einem Druck von 112 mm und einer Temperatur von 170—178° ging ein hellgelbes Öl über, das nicht krystallinisch wurde. Die Verbrennung ergab, dass das gewünschte Pyrrol vorlag.

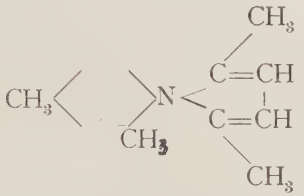
I. Substanz 0,1760, $CO_2 = 0{,}5428$, $H_2O = 0{,}1356$.

Gefunden { C = 84,2 % H = 8,5 %; berechnet { C = 84,4 % H = 8,5 %.

II. Substanz 0,2782, CO_2 = 0,8626, H_2O = 0,2079.

Gefunden { C = 84,56 % H = 8,3 %.

Demnach kommt ihm folgende Formel zu:



m-Xylyl-2,5-dimethylpyrrol.

M. G. = 199.

Die Reaktionen auf ein Pyrrol stimmen sämtlich. Eine Spur in Alkohol gelöst giebt sofort die Fichtenspanreaktion in intensiv kirschroter Farbe. In Eisessig gelöst erhält man mit einer Lösung von Phenanthrenchinon in Eisessig auf Zusatz eines Tropfens konz. H_2SO_4 die Laubenheimer Reaktion: Es tritt sofort karmoisinrote Färbung ein, die beim Kochen braun wird.

Mit Wasserdämpfen ist das Pyrrol leicht flüchtig.

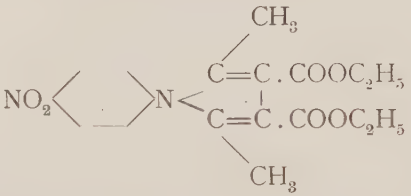
Kondensation der Nitraniline mit 1:4-Diketon.

7. para-Nitranilin- und Diacetbernsteinsäureester.

1 Molekül p-Nitranilin vom Schmelzpunkt 147° = 5,2 g und 1 Molekül Diacetbernsteinsäureester = 10,0 g werden mit 40 ccm Eisessig, 40 ccm Alkohol und 20 ccm H_2O mehrere Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Beim Verdünnen mit 20 ccm H_2O scheiden sich ölige Tropfen aus, die aber beim weiteren Kochen wieder verschwinden. Lässt man dann vorsichtig abkühlen, so scheidet sich der gewünschte Ester als ein feines, weisses Krystallmehl ab. In den bekannten Lösungs-

mitteln ist der Ester löslich, auch in HCl beim Erwärmen, auf Zufügen von einigen Tropfen H_2O scheidet er sich jedoch grössenteils wieder aus. Löst man den Ester in Benzol und setzt etwas Ligroin zu, so erhält man ausgezeichnet schöne Krystalle von schwertförmiger, massiger Gestalt. Schmelzpunkt 93°, Ausbeute 11,0 g.

para-Nitranilin hat sich also mit dem 1,4-Diketon unter H_2O-Austritt kondensirt zu einem para-Nitro-Phenyl-2,5-dimethyl-pyrrol-3,4-dikarbonsäureester.



Analysen für N.

Substanz 0,1275, Bar. = 739 mm, T = 18°, Vol. = 9,5 ccm. Gefunden 8,26%.

Substanz 0,1492, Bar. = 740 mm, T = 20°, Vol. = 10,4 ccm. Gefunden 7,76% N.

Berechnet 7,8% N.

Analysen für C und H:

Substanz 0,3528 g, CO_2 = 0,7776, H_2O = 0,1778 g. Gefunden C = 60,1%, H = 5,59%.

Substanz 0,1710 g, CO_2 = 0,3770, H_2O = 0,088 g. Gefunden C = 60,14%, H = 5,76%.

Berechnet C = 60,00%, H = 5,56%.

Zur Gewinnung der Dikarbonsäure wurden 5 g des Esters in 30 ccm Methylalkohol gelöst und dann 8 g Ätzkali zugefügt. Nachdem letzteres sich gelöst hatte, wurde eine halbe Stunde lang unter Rückfluss gekocht. Das Kalisalz hatte sich inzwischen ausgeschieden und gab nach Abdampfen des Alkohols Wasser eine klare Lösung. Essigsäure erzeugte darin eine geringe Trübung und nach dem Abfiltriren der letzteren rief verdünnte HCl einen gelblichen, voluminösen Niederschlag hervor.

Zur Reinigung wird die Säure in Soda gelöst und durch HCl wieder ausgefällt, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man sie als gelbes Krystallmehl. Schmelzpunkt 241° unter Zersetzung. In HCl ist die Säure unlöslich und giebt auch nicht die Fichtenspanreaktion; in den bekannten Lösungsmitteln wie Äther, Benzol, Ligroin löst sich dieselbe, wenn auch etwas schwieriger als in Alkohol.

Die p-Nitro-Phenyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dikarbonsäure war analysenrein und lieferte bei der Verbrennung für die Formel $C_{14}H_{12}O_6N_2 = 304$ M. G. folgende Werte:

Substanz 0,1592 g, Bar. = 730 mm, T = 24°, Vol. = 13,8 ccm. Gefunden 9,32% N.

Substanz 0,1402 g, Bar. = 738 mm, T = 22°, Vol. = 12,0 ccm. Gefunden 9,4% N.

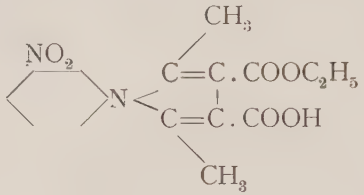
Berechnet N = 9,21%.

8. meta-Nitranilin und Diacetbernsteinsäureester.

Die Komponenten werden in demselben Mengenverhältnis und in dem gleichen Lösungsmittel wie beim vorigen Präparat unter Rückfluss gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich ein öliges Produkt aus, das nach dem Reinigen mit Alkali und verdünnter HCl nicht fest wurde weder durch Einwirkung von Kältemischung noch nach wochenlangem Stehen im Eisschrank. Auch lässt sich das Kondensationsprodukt nicht fraktioniren, es zersetzt sich alsbald. Daher wurden sofort mit 40 ccm Methylalkohol, in dem 10 g Ätzkali gelöst waren, verseift, nach halbstündigem Kochen schied sich das Kalisalz aus. Nach Abdämpfen des Alkohols wurde in Wasser gelöst und mit Essigsäure bis zur sauern Reaktion versetzt. Es schied sich ein gelblicher Krystallkörper aus. In dem essigsauren Filtrat rief verdünnte HCl eine weitere Fällung eines weissen Krystallmehles hervor. Es hatte sich demnach sowohl eine Mono- wie eine Dikarbonsäure gebildet. Erstere hat nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 216°, letztere 134—36° unter Zersetzung.

In Soda lösten sich die beiden leicht auf und fielen auf Zusatz der betreffenden Säure sofort wieder aus.

Analyse der Monokarbonsäure



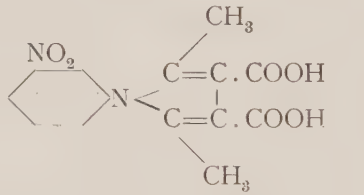
$C_{16}H_{16}O_6N_2 = 332$ M. G.

Substanz 0,2124, Bar. = 736 mm, T = 23°, Vol. = 16,4 ccm. Gefunden 8,44% N.

Substanz 0,1451, Bar. = 735 mm, T = 24°, Vol. = 11,2 ccm. Gefunden 8,32% N.

Berechnet 8,4% N.

Analyse der Dikarbonsäure



$C_{14}H_{12}O_6N_2 = 304$ M. G.

N:

Substanz 0,2170, Bar. = 740, T = 20°, Vol. = 17,6 ccm N. Gefunden N = 9,02%. Berechnet = 9,2%.

C und H:

Substanz 0,1041, $CO_2 = 0{,}2106$, $H_2O = 0{,}0416$.

Gef. C = 55,17%, H = 4,4%. Ber. C = 55,25%, H = 4,00%.

Die Titration ergab einen annähernd richtigen Wert, obgleich der Übergang nicht ganz scharf war. Als Indikator wurde Phenolphtaleïn benutzt.

0,1420 g Substanz erforderten 9,0 ccm $\frac{1}{10}$ KOH.

Berechnet für die Dkiarbonsäure 36,8% KOH.

Es wurden verbraucht . . . . 36,2% KOH.

— 0,6% KOH.

9. ortho-Nitranilin und Diacetbernsteinsäureester.

1 Molekül ortho-Nitranilin und 1 Molekül Diacetbernsteinsäureester werden in den gleichen Lösungsmitteln wie bei den vorigen Kondensationen mehrere Stunden lang gekocht. Beim Abkühlen schieden sich feine weisse Krystallnadeln, die hin und wieder mit einem roten Körper untermengt waren, aus. Das abgeschiedene Produkt war nicht einheitlich, die weissen Krystalle schmolzen bei 88°, die roten bei ca. 70°. Beim Eindampfen der Mutterlauge und auch schon beim Verdünnen mit H_2O wurden die roten Krystalle in reichlicher Menge gewonnen und als unverändertes o-Nitranilin erkannt. Da bei weiteren Versuchen die beiden Komponenten zu einem Pyrrolderivat zusammenzulegen, ein anderes Resultat nicht erzielt werden konnte, so ist bewiesen, dass sich ortho-Nitranilin nicht mit Diacetbernsteinsäureester kuppelt.

Kondensation der Nitrotoluidine mit Diacetbernsteinsäureester.

10. p-Nitrotoluidin und Diacetbernsteinsäureester.

1 Molekül-p-Nitrotoluidin $[CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 5] = 5$ g und 1 Molekül Ester = 8,485 g werden mit 40 g Eisessig und 10 ccm H_2O eine Stunde lang unter Rückfluss gekocht. Darauf wird mit 20 ccm H_2O verdünnt und noch zwei Stunden weiter gekocht.

Nach dem Filtriren und Abkühlen schieden gelbe, rhombische Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt von 127—128° zeigten. Es lag also unverändertes Nitrotoluidin vor, was auch die Stickstoffanalyse bestätigte:

Substanz 0,1260, Bar. 735 mm, T = 15°, Vol. = 20,8 ccm. Gefunden N = 18,5 %, berechnet 18,4 % N für Nitrotoluidin.

Hieraus geht hervor, das sich das Nitrotoluidin [CH_3:NH_2: NO_2 = 1 = 2 : 5] nicht mit dem 1 : 4-Diketon kuppelt.

Da nun nach meinen Versuchen sich sehr leicht para-Nitranilin mit Diacetbernsteinsäureester zu einem Pyrrolderivat kuppelt, so ist nicht einzusehen, warum dies in dem p-Nitrotoluidin nicht gehen sollte. Auch spätere Kondensationsversuche in alkoholischer Lösung führten zu keinem anderen Resultat; es ist daher wohl anzunehmen, dass die Nachbarschaft der Methylgruppe einen störenden Einfluss ausübt.

Ebenso reagirt auch nicht das 1 : 3 : 4-Nitrotoluidin [CH_3 : NO_2 : NH_2] mit Diacetbernsteinsäureester. In welchem Lösungsmittel man auch die Kondensation vornehmen mag, immer erhält man die Komponenten unverändert wieder.

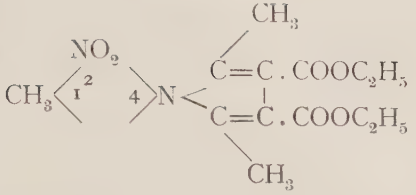
11. 1:2:4-Nitrotoluidin[CH_3:NO_2:NH_2] und Diacetbernsteinsäureester.

Die Bindung dieser Körper geht leicht von statten. 5 g Nitrotoluidin und 8,485 g Diacetbernsteinsäureester werden in 50 ccm Alkohol gelöst und zwei Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Auf Zusatz von 15 ccm H_2O bildet sich eine geringe harzige Ausscheidung, fügt man wieder vorsichtig Alkohol hinzu, bis die Trübung bezw. Ausscheidung gerade in Lösung gegangen ist, dann erhält man nach längerem Stehenlassen einen weissen, krystallinischen Niederschlag. In Alkohol ist derselbe leicht löslich und krystallisirt daraus auf geringen Wasserzusatz in weissen Nadeln aus.

Schmelzpunkt 96°, Ausbeute 6,5 g.

Der Ester ist ferner leicht löslich in Äther und Eisessig; von heisser HCl wird er zum grössten Teil gelöst, nach dem Abkühlen und nach Wasserzusatz aber wieder abgeschieden. In Ligroin ist er schwer löslich; er zeigt ferner nicht die Fichtenspanreaktion.

Infolge seiner Bildungsweise muss ihm die Konstitutionsformel zukommen:



2-Nitro-p-toluyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dikarbonsäureester. 374 M. G.

Analysen:

Substanz 0,1812, B = 739 mm, T = 22°, Vol. = 12,8 ccm N. Gefunden N = 7,8%.

Substanz 0,1570, B = 740 mm, T = 17°, Vol. = 10,8 ccm N. Gefunden N = 7,9%.

Berechnet 7,5%.

Kondensation der Amidobenzoësäuren mit 1:4-Diketon.

12. Para-Amidobenzoësäure und Diacetbernsteinsäureester.

1 Molekül = 3,0 g p-Amidobenzoësäure vom Schmelzpunkt 174° und 1 Molekül = 5,649 g Diacetbernsteinsäure werden mit einem Gemisch von 25 ccm Alkohol, 25 ccm Eisessig und 10 ccm H_2O $4^1/_2$ Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Dann wird mit 15 ccm H_2O verdünnt, nochmals aufgekocht und schliesslich vorsichtig abgekühlt.

Nach einiger Zeit scheiden sich feine Krystalle aus, die nach dem Abfiltriren und Trocknen sich leicht aus Benzol umkrystallisiren lassen.

Schmelzpunkt 209°, Ausbeute quantitativ.

Der Ester löst sich beim Erwärmen in HCl und scheidet sich nachher wieder aus. In Epichlorhydrin ist er leicht löslich, schwerer in Äther und unlöslich in Ligroin.

Er zeigt die Fichtenspanreaktion.

Die Verbrennung ergab folgende Werte:

I. für N:

Substanz 0,1028, B = 736 mm, T = 15°, Vol. = 3,6 ccm N. Gefunden 3,98% N.

Substanz 0,2828, B = 732 mm, T = 17°, Vol. = 9,8 ccm N. Gefunden 3,88% N.

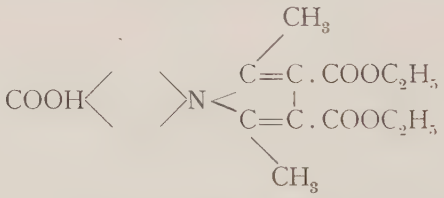
Berechnet = 3,9% N.

II. für C und H:

Substanz 0,1114, $CO_2 = 0{,}2588$, $H_2O = 0{,}0595$.

Gefunden { C = 63,36% / H = 5,98% } berechnet { C = 63,46% / H = 5,8% }.

Aus diesen Analysen geht hervor, dass die Kondensation in der gewünschten Weise vor sich gegangen ist und der Ester folgender Formel sich gebildet hat:



$C_{19}H_{21}O_6N = 359$ M. G.

Phenyl-p-karbonsäure-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dikarbonsäureester.

Die entsprechende Dikarbonsäure wurde nun in der bekannten Weise durch Verseifung des Esters dargestellt, 3,0 g Esters werden mit 30 g alkalischem Methylalkohol (7,0 g Ätzkali — 23,0 g Methylalkohol) eine halbe Stunde unter Rückfluss gekocht. Das Kalisalz scheidet sich aus und wird nach Abdampfen des Methylalkohols in Wasser gelöst. Essigsäure rief eine geringe Trübung hervor, nach dem Abfiltriren derselben wurde dann mit verdünnter HCl gefällt, wobei die gewünschte Säure sofort voluminös ausfiel. Gereinigt wurde dieselbe durch Auflösen in Soda und Wiederausfällen mit HCl und dann aus Alkohol umkrystallisirt.

Schmelzpunkt 252° unter Zersetzung.

Die Säure löst sich schwer in Äther und in Eisessig, in Chloroform, Benzol und Epichlorhydrin ist sie unlöslich.

Die Verbrennung ergab die Reinheit des Körpers.

Substanz 0,2102 g, $CO_2 = 0{,}4580$ g, $H_3O = 0{,}0820$.

Gefunden $\begin{cases} C = 59{,}42\,\% \\ H = 4{,}33\,\% \end{cases}$ berechnet $\begin{cases} C = 59{,}4\,\% \\ H = 4{,}3\,\% \end{cases}$

Das saure Silbersalz der vorigen Säure wird dargestellt aus dem sauren Ammoniumsalz. Löst man die Säure in überschüssigem Ammoniak und kocht einige Zeit, bis der Geruch nach NH_3 vollkommen verschwunden ist, so hat sich das saure Ammoniumsalz gebildet. Versetzt man nun mit Silbernitratlösung, so fällt das Silbersalz als dichter, weisser, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag aus, der gut und andauernd mit lauwarmem Wasser ausgewaschen wird. Er löst sich in verdünnter Ammoniakflüssigkeit, wird aber beim Erwärmen mit schwacher Natronlauge unter Ag_2O in das Natriumsalz umgesetzt. In der Lösung mit KCy ruft NaOH keine Fällung hervor, es hat sich hier ein komplexes Salz gebildet.

Silberbestimmung: 0,1990 g Silbersalz hinterlassen beim Glühen 0,0828 metall. Silber.

Gefunden $Ag = 41{,}6\,\%$ Ag, berechnet $Ag = 41{,}8\,\%$ Ag für die empirische Formel $C_{15}H_{11}O_6Ag_2N = 517$ M. G.

13. m-Amidobenzoësäure und Diacetbernsteinsäureester.

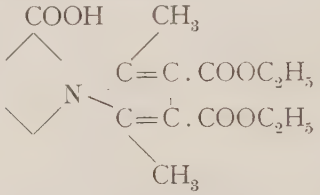
3 g m-Amidobenzoësäure vom Schmelzpunkt 186—187° und 5,649 g Diacetbernsteinsäureester werden in der gleichen Weise und in demselben Lösungsmittel kondensirt, wie bei dem vorigen Ester.

Beim Abkühlen und vorsichtigen Zutröpfeln von H_2O scheiden sich feine Krystallnadeln ab, die in Alkohol, Äther und Benzol sich leicht lösen. Löst man in Benzol und fügt wenig Ligroin hinzu, so erhält man den Ester als feines, weisses Krystallmehl.

Schmelzpunkt 90°, Ausbeute 5,0 g.

Der Ester zeigt die Fichtenspanreaktion, und löst sich beim Erwärmen in HCl auf, um sich daraus beim Abkühlen bezw. beim Zutropfen von Wasser wieder abzuscheiden.

Infolge seiner Bildungsweise aus m-Amidobenzoësäure kommt ihm folgende Konstitution zu:



Phenyl-m-karbonsäure-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dikarbonsäureester.

$C_{19}H_{21}O_6N = 359$ M. G.

Analyse:

Substanz 0,2152, Bar. 728 mm, $T = 24^0$, Vol. = 8,2 ccm N. Gefunden 4,09% N, berechnet 3,9% N.

14. Anthranilsäure und Diacetbernsteinsäureester.

Die beiden Komponenten werden genau in derselben Weise und in den gleichen Mengenverhältnissen wie bei den vorigen Präparaten behandelt. Der Ester scheidet sich beim Erkalten in feinen weissen Nadeln ab und wird aus Benzol umkrystallisirt. In HCl beim Erwärmen löslich, scheidet er sich beim Erkalten grösstenteils wieder aus.

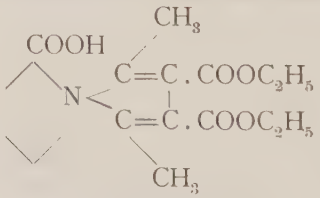
In Äther und Eisessig ist er ebenfalls löslich; er zeigt die Fichtenspanreaktion nicht.

Ausbeute fast quantitativ, Schmelzpunkt 152—153°.

Eine Stickstoffanalyse gab folgenden Wert:

Substanz 0,1485, Vol. = 5,3 ccm N, B = 739, $T = 20^0$. Gefunden N = 3,97%, berechnet N = 3,9%.

Der neue Ester muss infolge seiner Bildungsweise aus ortho-Amidobenzoësäure bezeichnet werden als Phenylortho-karbonsäure-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dikarbonsäureester.



$C_{19}H_{21}O_6N = 359$ M. G.

Die Dikarbonsäure wird in der bekannten Weise durch Verseifen des zugehörigen Esters mit alkalischem Methylalkohol hergestellt. Das Kalisalz wird nach dem Verdampfen des Alkohols in Wasser gelöst und mit verdünnter HCl zerlegt, nachdem eine Probe mit Essigsäure keine Fällung gab. Die Dikarbonsäure fiel als dichter, krystallinischer Niederschlag aus, wurde zur Reinigung in Soda gelöst und dann mit HCl wieder ausgefällt.

Die Säure ist löslich in Eisessig, schwerer in Äther und Benzol, sie giebt nicht die Fichtenspanreaktion.

Unterkrystallisirt aus Alkohol, Schmelzpunkt 210° unter völliger Zersetzung.

Ausbeute 1,9 g von 3 g des angewandten Esters.

Die Dikarbonsäure enthält ca. 2 Moleküle Krystallwasser, was aus einer diesbezüglichen Analyse hervorging.

0,4458 g Säure verloren beim 2stündigen Erhitzen auf 110° im Luftbad 0,0506 g $H_2O = 11{,}32\,\%$.

Die Verbrennung bestätigte die Reinheit des Präparates:

Substanz 0,1054, $CO_2 = 0{,}2294$, $H_2O = 0{,}0412$.

Gefunden $\begin{cases} C = 59{,}3\,\% \\ H = 4{,}3\,\%, \end{cases}$ berechnet $\begin{cases} C = 59{,}4\,\% \\ H = 4{,}3\,\%. \end{cases}$

Die Titration der Säure mit $^1/_{10}$ KOH, Indikator Phenolphtaleïn, lieferte keine genauen Werte: Substanz 0,1408 g erforderten zur Sättigung 8,5 ccm $^1/_{10}$ KOH; es waren also 33,8 % KOH erforderlich, während der Berechnung nach es 55,44 % KOH sind.

Das saure Silbersalz der Phenyl-o-karbonsäure-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dikarbonsäure von der empirischen Formel $C_{15}H_{11}O_6Ag_2N$ = M. G. 517 wird in der bekannten Weise aus dem sauren Ammoniumsalz durch Umsetzung mit Silbernitrat gewonnen. Es besitzt dieselben Eigenschaften, wie das der para-Amidobenzoësäure-Kondensation.

Analyse des Silbersalzes: 0,2780 g liefern nach dem Glühen 0,1159 g Ag.

Gefunden $Ag = 41{,}7\,\%$, berechnet $Ag = 41{,}8\,\%$.

15. m-Phenylendiamin und Diacetbernsteinsäureester.

Es ist im ersten Teil dieser Arbeit darauf hingewiesen worden, dass para-Phenylendiamin sich leicht mit dem 1:4-Diketon zu einem Pyrrolderivat kuppelt und selbst bei Anwendung von 1 Molekül auf 1 Molekül in guter Ausbeute Kondensationsprodukte liefert, die eigentlich durch Zusammentritt von 1 Molekül Base mit 2 Molekülen 1:4-Diketon entstehen müssten.

Ein gleiches Verhalten zeigte das m-Phenylendiamin, doch war die Ausbeute nur eine geringe zu nennen, infolgedessen wurde bei einem neuen Versuch sofort 1 Molekül Base mit 2 Molekülen 1:4-Diketon in Anwendung genommen:

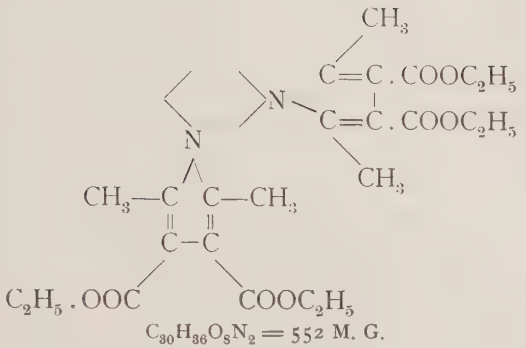
5,0 g m-Phenylendiaminchlorhydrat und 14,3 g Diacetbernsteinsäureester wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und nach Hinzufügen von 10 ccm H_2O 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Dann verdünnte man mit 20 ccm Wasser und erhitzt nochmals 2 Stunden zum Sieden. Die Salzsäure war durch Zusatz von 3,5 g Natriumacetat abgestumpft worden. Um den Ester krystallinisch zu gewinnen, mussten ölige und harzige Abscheidungen durch Zugabe von wenig Alkohol in Lösung gebracht werden. Nach ganz vorsichtigem Abkühlen und nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank und zuletzt im Kältegemisch schied sich der Ester als weisser, krystallinischer Niederschlag ab. Aus der Mutterlauge wurde, nachdem sie wenig eingedampft worden war, unter Beobachtungen derselben Regeln noch eine zweite Ausbeute erhalten.

Der Ester löst sich in HCl und scheidet sich daraus beim Erkalten bezw. Verdünnen mit H_2O teilweise wieder aus. In den bekannten Lösungsmitteln ist er löslich und wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Schmelzpunkt 124—125°.

Ausbeute 6,0 g.

Er zeigt sofort die Fichtenspanreaktion.

Die Analysen des m-Phenylendis[2,5-dimethylpyrrol-3,4-dikarbonsäureesters]:



$C_{30}H_{36}O_8N_2 = 552$ M. G.

bestätigten die Reinheit:

Für N:

Substanz 0,1996, Vol. = 9,0 N, Bar. 734 mm, T = 18°.

Gefunden N = 5,02%, soll N = 5,0%.

Für C und H:

Substanz 0,1621 g, CO_2 = 0,3876 g, H_2O = 0,0948.

Gefunden { C = 65,21%, H = 6,55%, soll { C = 65,22%, H = 6,52%.

Aus der Mutterlauge wurde nach vollständigem Abdampfen des Alkohols als dritte Ausbeute eine braune harzige Abscheidung erhalten, die nach dem Auflösen in Äther und Reinigen mit verdünntem Alkali und verdünnter Salzsäure nicht in krystallinische Form überführt werden konnte. Aus diesem Grunde wurde sie mit alkalischem Methylalkohol zur Verseifung $^1/_4$ Stunde lang gekocht, das Kaliumsalz schied sich aus. Nach Abdampfen des Alkohols wurde in Wasser aufgenommen, wobei eine klare Lösung entstand. Essigsäure rief in derselben einen voluminösen, gelblich-braunen Niederschlag hervor, der zur Reinigung in der eben genügenden Menge Soda gelöst und dann mit Essigsäure wieder ausgefällt wurde. Aus Alkohol umkrystallisirt, Schmelzpunkt 191°.

Analysen: N

0,2022 g Substanz, Vol. = 10,1 ccm N, Bar. = 736, T = 16°.

Gefunden N = 5,63%.

0,1384 g Substanz, Vol. = 7,4 ccm N, Bar. = 736, T = 16°. Gefunden N = 6,00%, berechnet 5,65% N.

Analyse: C und H

Substanz = 0,2024 g, CO_2 = 0,4672, H_2O = 0,1002.

Gefunden { C = 63,00%, H = 5,5%, berechnet { C = 62,91%, H = 5,65%.

Aus den umstehenden Analysen geht hervor, dass bei der Verseifung sich eine m-Phenylen[dis-2,5-dimethylpyrrol]-3,4-tetrakarbonsäurediäthylester gebildet hat von der empirischen Formel $C_{26}H_{28}O_8N_2$ = 496 M. G.

Dürch Verseifung des m Phenylendis[2,5-dimethylpyrrol-3,4-dikarbonsäureester] mittels alkalischen Methylalkohols konnte auch die Tetrakarbonsäure erhalten werden. Nimmt man etwas mehr KOH und kocht ca. $^3/_4$ Stunde, so ist der Ester vollständig verseift; mit Essigsäure giebt es keine Fällung mehr. Die durch HCl ausgefällte Säure liess sich nur schwierig aus Alkohol umkrystallisiren und hatte einen Schmelzpunkt von 248—249° unter völliger Zersetzung.

Sie ist nur schwierig in den bekannten Solventien löslich.

Verbrennung:

0,2210 Substanz, Vol. = 12,6, Bar. = 735, T = 16°. Gefunden N = 6,42%, berechnet N = 6,4%.

Für $C_{22}H_{20}O_8N_2$ = 440 M. G.

Kondensation der Toluylendiamine mit Diacetbernsteinsäureester.

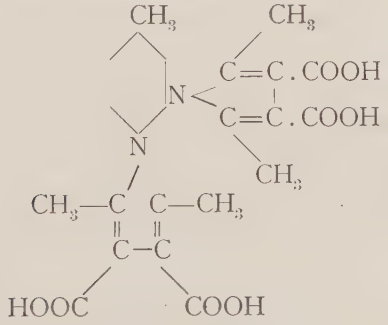
16. orth-as-Toluylendiamin und Diacetbernsteinsäureester.

4 g o-Toluylendiaminchlorhydrat (1 Mol.) und 10,4 g Diacetbernsteinsäureester (2 Mol.) wurden in einem Gemisch von 40 ccm Alkohol mit 40 ccm Eisessig gelöst und das Ganze zunächst 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dann verdünnt man mit 20 ccm Wasser und erhitzt nochmals 2 Stunden

zum Sieden. Die Salzsäure war durch Zusatz von 3 g Natriumacetat abgestumpft worden. Beim Erkalten schied sich der Ester harzig aus. Er wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung zuerst mit stark verdünnter Natronlauge, dann mit 1 prozentiger Salzsäure gewaschen, getrocknet und der Äther abgedunstet. Da der Rückstand nur wenig bezw. keine Neigung zum Krystallisiren zeigte, so wurde er in 50 ccm Methylalkohol gelöst, 15 g festes Ätzkali hinzugegeben und die alkalische Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Verlauf von etwa 15 Minuten begann das Kaliumsalz der Säure sich in feinen Krystallen abzuscheiden. Man verdampft den Alkohol, verdünnt mit dem 4fachen Volumen Wasser und versetzt zunächst mit Essigsäure bis zur sauren Reaktion, um nicht völlig verseiften Ester abzuscheiden, lässt dann einige Stunden in der Kälte stehen, filtrirt von der in geringer Menge entstandenen Ausscheidung ab und übersättigt endlich mit Salzsäure. Sofort scheidet sich die Tetrakarbonsäure als ein dicker voluminöser Niederschlag aus. Man saugt ihn ab, wäscht ihn mit kaltem Wasser gut aus, löst ihn in möglichst wenig verdünnter Sodalauge, übersättigt die Flüssigkeit zunächst wiederum mit Essigsäure, filtrirt und fällt die nun reine Tetrakarbonsäure durch Mineralsäure aus. Sie wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Ausbeute an reiner Substanz 4,0 g.

Die o-Toluylen-dis-[dimethylpyrroldikarbonsäure]



$C_{23}H_{22}O_8N_2 = 454$ M. G.

schmilzt unter Zersetzung bei 272°.

Von den anderen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln wird sie nicht oder nur schwer aufgenommen.

I. 0,1212 g Substanz: 0,2702 g CO_2, 0,0532 g H_2O.
II. 0,1589 g Substanz: 0,3403 g CO_2, 0,0692 g H_2O.
0,1589 g Substanz = 9,0 ccm N, T = 19°, Bar. = 728 mm.

Berechnet C = 60,78%. H = 4,98%. N = 6,17%.
Gefunden I C = 60,80%. H = 4,87%. N = 6,30%.
Gefunden II C = 60,45%. H = 5,2%.

Das eben beschriebene Dispyrrolderivat bildet sich auch, wenn man äquimolekulare Mengen Diamin und Diacetbernsteinsäureester 4 bis 5 Stunden in essigsaurer Lösung am Rückflusskühler kocht; die Ausbeute ist in diesem Fall allerdings wenig befriedigend. Da es aber überhaupt trotz dieser nicht gerade sehr günstigen Bedingungen entsteht, so muss man folgern, dass auch die metaständige Amidogruppe eine an sich noch immerhin recht bemerkenswerte Basicität besitzt. Damit steht im Einklang, dass das o-Toluylendiamin zweisäurige Salze bildet.

Das saure Silbersalz der o-Toluylen-dis-[dimethylpyrroldikarbonsäure] von der empirischen Formel $C_{23}H_{20}O_8N_2Ag_2$ wird aus dem ihm entsprechenden sauren Ammoniumsalz gewonnen. Versetzt man die Lösung desselben mit Silbernitratlösung, so fällt das Silbersalz als dichter, weisser, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag aus, der gut mit lauwarmem Wasser ausgewaschen wird. Das Silbersalz löst sich unverändert in verdünnter Ammoniakflüssigkeit, wird aber beim Erwärmen mit schwacher Natronlauge unter Silberhydroxydausscheidung in das Natriumsalz umgesetzt. Aus dem Filtrat kann man durch Zusatz von Salzsäure die unveränderte Tetrakarbonsäure vom Schmelzpunkt 272° ausfällen. Das Silbersalz ist in KCy-Flüssigkeit löslich, es bildet damit ein komplexes Salz und wird deshalb aus diesem nicht durch NaOH gefällt.

0,2458 g Silbersalz = 0,0806 g Ag.

$C_{23}H_{20}N_2Ag_2$. Berechnet Ag = 32,5%.
Gefunden Ag = 32,8%.

Der etwas zu hoch gefundene Silbergehalt dürfte dadurch zu erklären sein, dass eine der beiden schwächeren Karboxylgruppen, welche sich wie die beiden anderen stärkeren, beim Übersättigen mit Ammoniak zuerst auch an der Satzbildung beteiligten, beim darauffolgenden Kochen dann ihr Ammoniak nicht vollständig durch Dissoziation verloren hat.

Bereits von Knorr (a. a. O.) wurde beobachtet, dass sich aus Pyrrol-o-dikarbonsäuren saure Ammoniumsalze auf die angegebene Weise gewinnen lassen. Da nun in obigem Falle zwei Pyrrol-3,4-dikarbonsäurereste an einem Toluylenkern hängen, so ist anzunehmen, dass die beiden Metallatome unseres Silbersalzes auch auf beide Reste gleichmässig verteilt sind. Die beiden freien Karboxylgruppen dürften in ihrer relativen Acidität noch hinter derjenigen des Phenolphtaleïns zurückstehen; denn titriert man die o-Toluylen-dis-[dimethyl-3,4-dikarbonsäure] mit $^1/_{10}$ n-Kalilauge und wählt jene Substanz als Indikator, so erhält man Resultate, die annähernd auf eine Dikarbonsäure, aber durchaus nicht auf eine Tetrakarbonsäure stimmen.

I. 0,2072 g Substanz verbrauchen 9,5 ccm $^1/_{10}$n-KOH.
II. 0,1641 g „ „ 7,4 „ „ „
Berechnet für die Tetrakarbonsäure KOH = 49,3 %.
Thatsächlich sind verbraucht worden an KOH: I. = 25,6 %.
II. = 25,2 %.

Es wurde demnach etwa nur die Hälfte des theoretisch zum Absättigen von vier COOH-Gruppen notwendigen Alkalilauge verwandt, als die weitere hinzugefügte Kalilauge bereits auf das in Lösung befindliche Penolphtaleïn zu wirken begann.

Amidotolyl-2,5-dimethyl-pyrrol-dikarbonsäure.

Man löst 4 g o-Toluylendiaminchlorhydrat (1 Mol.) und 5,2 g Diacetbernsteinsäureester (1 Mol.) in 25 ccm Eisessig auf, fügt 20 ccm Alkohol hinzu, verdünnt mit 10 ccm Wasser und kocht eine halbe Stunde am Rückflusskühler. Dann giebt man 20 ccm Wasser zur Lösung, erhitzt nochmals eine Stunde zum Sieden und lässt erkalten. Die nach längerem Stehen im Eis-

schrank ausgeschiedene harzige Masse zeigt wenig Neigung zum Krystallisiren. Sie wird in Äther aufgenommen, die ätherische Solution zunächst mehrere Male mit reinem Wasser tüchtig gewaschen und zuletzt das Waschwasser durch einige Tropfen Salzsäure angesäuert. Dann schüttelt man sie gehörig mit sehr verdünnter Natronlauge durch und verjagt endlich das Lösungsmittel. Der hinterbleibende Rückstand wird sofort auf die Säure weiter verarbeitet, indem man ihn mit 50 ccm Methylalkohol übergiesst, 10 g Ätzkali hinzugefügt und das ganze zum Sieden erhitzt. Nach einiger Zeit beginnt das Kaliumsalz der Dikarbonsäure sich auszuscheiden. Man verdampft den überschüssigen Alkohol auf dem Wasserbade und erhält nun beim Verdünnen mit etwa der vierfachen Menge Wasser eine klare Lösung, aus der sich durch Übersättigen mit Essigsäure nichts abscheidet, oder aber nur minimale Mengen Substanz ausgefällt werden. Unter allen Umständen lässt man längere Zeit in der Kälte stehen, filtrirt eventuell und fügt nun nur so viel Salzsäure hinzu, bis ein weiterer Niederschlag nicht entsteht. Die Amidotolyldimethylpyrroldikarbonsäure scheidet sich dabei als voluminöser Niederschlag ab. Sie wird nach dem Absaugen und Waschen durch verdünnte Natriumkarbonat-Lösung aufgenommen und, wie angegeben, wieder ausgefällt. Die so gewonnene Dikarbonsäure ist durchaus einheitlich, sie schmilzt unter Zersetzung bei 205°, wird von verdünntem Alkohol ziemlich gut gelöst und krystallisirt beim Erkalten in feinen Nädelchen aus. In Äther, Benzol, Nitrobenzol und anderen Solventien ist sie nicht gut löslich.

Das Vorhandensein der Amidogruppe lässt sich leicht erweisen, indem man die Säure in Wasser suspendirt, sie vorsichtig durch eben hinreichenden Zusatz von Sodalauge in Lösung bringt, genügend Salzsäure hinzufügt und dann den feinen Brei mit Natriumnitrit versetzt. Das Diazoniumsalz ist löslich. Fügt man die klar gewordene Flüssigkeit zu einer alkalischen Lösung von R-Salz, so scheidet sich sofort ein ziegelroter Azofarbstoff aus, der beim Kochen mit Wasser eine bläulich-rote Solution giebt.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1178 g, Vol. = 10,2 ccm, Bar. 739 mm, T = 17°.

$C_{15}H_{16}O_4N_2$. Berechnet N = 9,75 %. Gefunden N = 9,9 %.

Das saure Amoniumsalz der Amidotolyl-2,5-dimethyl-pyrrol-3,4-dikarbonsäure von der Formel $C_{15}H_{15}O_4N_2 . NH_4$ wurde nach der bekannten Methode gewonnen und aus ihm durch Umsetzung mit Silbernitrat das saure Silbersalz der Dikarbonsäure hergestellt. Letzteres ist in heissem Wasser schwer löslich, wird aber von Ammoniak und KCy-Lösung leicht aufgenommen.

Analyse des sauren Silbersalzes der Dikarbonsäure:

0,2400 g Silbersalz hinterlassen nach dem Glühen = 0,0648 g Ag.

$C_{15}H_{15}O_4N_2Ag$. Berechnet Ag = 27,3 %. Gefunden Ag = 27,0 %.

Konstitutionsbeweis für die Amidotolyl-2,5-dimethyl-pyrrol-3,4-dikarbonsäure.

Wie bereits im ersten Teil dieser Arbeit erwähnt wurde, lässt sich die genannte Amidosäure durch Entamidirung in die Knorrsche p-Tolyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dikarbonsäure[1]) überführen. Die para-ständige Amidogruppe des unsymmetrischen o-Toluylendiamin hat also ihr Stickstoffatom zur Bildung des Pyrrolringes hergegeben.

Die Elimination der Amidogruppe wurde folgendermassen bewerkstelligt:

I. 10 g Amidotolyl-2,5-dimethyl-3,4-dikarbonsäure wurden mit 30 ccm 18prozentiger Salzsäure zu einem Brei verrührt, der dann unter guter Kühlung solange mit gasförmiger salpetriger Säure behandelt wurde, bis alles klar in Lösung gegangen war. Diese Lösung liess man aus einem Tropftrichter langsam in 250 ccm kochenden, absoluten Alkohol einfliessen und erhitzte das Ganze auf dem Wasserbad noch so lange weiter zum Sieden, bis die Stickstoffentwickelung aufgehört hatte. Nach

[1]) Knorr, Ber. 18, 307 [1885].

Zusatz von 100 ccm H_2O wurde der Alkohol, Aldehyd und sonstige flüchtige Zersetzungsprodukte mit Wasserdämpfen übergetrieben und der im Destillationskolben zurückgebliebene, wässrige, saure Rest, nach der Filtration, auf dem Wasserbad auf etwa ein Viertel seines Volumens eingedampft. Man macht dann mit Soda eben alkalisch, filtrirt wiederum und fällt die p-Tolyldimethylpyrroldikarbonsäure mit Salzsäure aus. Nach nochmaligem Umlösen, Wiederausfällen und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol blieb der Schmelzpunkt konstant bei 249—250°.

Ausbeute nur 1,5 g.

II. 10,0 g Amidotolyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dikarbonsäure wurden wie oben diazotirt und dann nach der bekannten E. Fischerschen Methode in das Hydrazin verwandelt. Aus dem nicht besonders isolirten Hydrazin, welches alle charakteristischen Reaktionen dieser Körperklasse zeigte, konnte durch Kochen mit Kupfersulfat- oder Eisenchloridlösung die $NH.NH_2$-Gruppe durch Wasserstoff ersetzt werden. Äthert man nun die Flüssigkeit verschiedene Male aus und verdampft das Lösungsmittel, so hinterbleibt die Knorrsche Säure, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol sofort den richtigen Schmelzpunkt 250° zeigt.

0,2501 Substanz = 12,2 ccm N, B. = 730 mm, T = 20°.
$C_{15}H_{15}O_4N$. Berechnet N = 5,15%, gefunden N = 5,3%.

Aus dieser Säure wurde durch Destillation bei 694 mm Druck unter Abspaltung von Kohlensäure, das Knorrsche p-Tolyldimethylpyrrol als farbloses, bald krystallinisch erstarrendes Öl erhalten. Es besitzt nach dem Umkrystallisiren aus Äther den Schmelzpunkt 45—46°, ist unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren, leicht flüchtig mit Wasserdämpfen und zeigt in ausgezeichneter Weise die Pyrrolreaktion.

0,1357 g Substanz = 8,6 ccm N. (T = 15°, B. = 740 mm.)
$C_{13}H_{15}N$. Berechnet N = 7,6%, gefunden N = 7,33%.

17. para-Toluylendiamin und Diacetbernsteinsäureester.

4 g para-Toluylendiaminchlorhydrat (1 Mol.), welches durch Reduktion von 1:2:5-Nitrotoluidin $CH_3 : NH_2 : NO_2$, erhalten worden war, und 10,4 g (2 Mol.) Diacetbernsteinsäureester werden in derselben Weise und in den gleichen Kondensationsmitteln behandelt, wie dies bei dem vorigen, entsprechenden Präparat ausgeführt wurde. Bei Erkalten der Lösung schied sich ein rötlich-gelbes Harz aus, das nach dem Reinigen mit verdünntem Alkali und verdünnter HCl fest wurde, sich aber nicht leicht umkrystallisiren liess. Löst man in Alkohol und setzt ganz vorsichtig einige Tropfen Wasser hinzu, so scheidet sich der Ester nach längerem Stehen in feinen krystallinischen Schuppen aus. Derselbe löst sich beim Erwärmen HCl, scheidet sich aber beim Erkalten teilweise wieder aus.

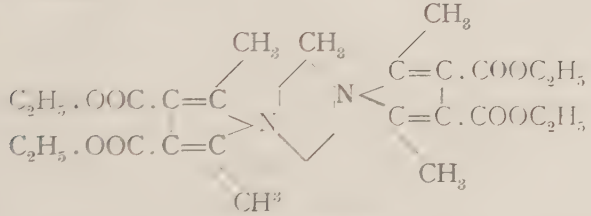
In den bekannten organischen Lösungsmitteln ist derselbe ziemlich leicht löslich, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt er bei 134°.

Er zeigt die Pyrrolreaktion mittels Fichtenspan.

I. Subst. 0,1412 g, Vol. = 6,2 ccm, Bar. = 740 mm, T = 13°.

II. Subst. 0,1932 g, Vol. = 9,0 ccm, Bar. = 728 mm, T = 14°.

Gefunden I. = 5,05% N, II. = 5,2% N; berechnet 4,95% N für die Formel



$C_{21}H_{38}O_8N_2 = 566$ M. G.

Die entsprechende Para-Toluylen-dis-2,5-dimethyl-pyrrol-3,4-dikarbonsäure wird dargestellt durch Verseifen des umstehenden Esters mit alkalischem Methylalkohol in der bekannten Weise. In Alkohol ist die Tetrakarbonsäure leicht löslich, in den gebräuchlichen anderen organischen Lösungs-

mitteln dagegen nur schwierig. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt sie oberhalb 270° (270—275°) unter Zersetzung.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Werte:

I. Subst. 0,2154 g, Vol. = 11,8 ccm, B = 738 mm, T = 15°.

II. Substanz 0,1380 g, CO_2 = 0,3064, H_2O = 0,0622 g.

	Berechnet für $C_{23}H_{22}O_8N_2$	Gefunden
C . . .	60,78% . . .	60,55%
H . . .	4,98% . . .	5,00%
N . . .	6,17% . . .	6,2 %

Das saure Silbersalz von der empirischen Formel $C_{23}H_{20}O_8N_2Ag_2$ = M. G. 668, wurde aus dem sauren Ammoniumsalz der para-Toluylen-[dis-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dikarbonsäure] durch Umsetzen mit Silbernitrat nach bekannter Methode gewonnen. Es zeigte alle charakteristischen Eigenschaften wie die früher beschriebenen.

Analyse des sauren Silbersatzes der Tetrakarbonsäure: 0,2542 Silbersatz hinterlassen beim Glühen = 0,0821 g Ag.

Gefunden 32,3% Ag, berechnet 32,5% Ag.

Amidotolyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dikarbonsäureester.

7,0 g para-Toluylendiamin (1 Mol.) und 15 g Diacetbernsteinsäureester (1 Mol.) werden in 80 ccm Alkohol, der mit 10 ccm H_2O verdünnt ist, gelöst und kurze Zeit auf 40—50° erwärmt. Lässt man dann 4 Tage lang in der Kälte bei einer Temperatur von ca. 5 Grad unter Null stehen und fügt dann 30 ccm Wasser hinzu, so scheiden sich zuerst ölige Teile aus, die aber nach Verlauf einiger Stunden krystallinische Form annehmen. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man den Ester in gelblich-braunen Nadeln, die bei 105—106° schmelzen.

Mit Fichtenspan giebt derselbe sofort die Pyrrolreaktion, er löst sich beim Erwärmen in 20% HCl leicht auf, und scheidet sich beim Erkalten nicht wieder aus. In Äther, Eisessig und Benzol ist er leicht löslich. Das Vorhandensein der

Amidogruppe kann man leicht nachweisen, indem man den Ester in Wasser suspendirt, dann genügend HCl hinzufügt und den Brei mit Natriumnitrit versetzt. Das Diazoniumsalz ist löslich. Fügt man die klare Lösung zu einer alkalischen R-Salzflüssigkeit, so scheidet sich sofort ein blutroter Azofarbstoff aus.

Analyse des Esters:

0,1222 g Substanz, Vol. = 9,2 ccm, Bar. = 740 mm, T = 18°.

Gefunden = 8,4% N; berechnet für $C_{19}H_{24}O_4N_2$ = 8,2% N.

Konstitutionsbeweis.

10 g Amidotolyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dikarbonsäureester werden mit 10,2 g HCl (36%) = 2½ Mol. und mit 40 ccm Wasser zu einem Brei angerührt und dann bei guter Kühlung mit einer Lösung von 1,9 g Natriumnitrit (= 1 Mol.) in 10 g H_2O langsam versetzt. Die so erhaltene Diazolösung wird von den geringen Partikelchen, die nicht in Lösung gegangen sind, abfiltrirt und dann in eine gut gekühlte 28% Natronlauge (7,0 g NaOH: 25 g H_2O) langsam eingetragen. Man löst ferner 26,8 g Zinnchlorür in 50 ccm Wasser und versetzt diese Flüssigkeit solange mit konzentrirter Natronlauge (2 Teile festes Natron auf 3 Teile Wasser) bis der im Anfang entstandene Niederschlag von Zinnoxydul sich in dem Überschusse des Alkalis wieder gelöst hat.[1]) Die alkalische Diazobenzollösung versetzt man dann, unter guter Kühlung mit Eiswasser allmählich mit kleinen Portionen des zuvor gut abgekühlten Zinnoxydulnatriums, wobei man mit dem erneuten Hinzufügen solange wartet, bis die Stickstoffentwickelung aufgehört hat.

Nach kurzer Zeit scheidet sich dann ein harziges Reaktionsprodukt aus, zuerst von heller Farbe, die aber im Verlauf einiger Stunden in braun übergeht. Man hebt nun den harzigen Körper von der Flüssigkeit ab, löst ihn in Äther, schüttelt die ätherische Lösung gehörig mit Wasser durch und reinigt hintereinander mit verdünnter HCl und wenig Alkalilauge. Nach Abdunsten des Äthers hinterbleibt ein harziger Rückstand; der-

[1]) Vergl. Ludw. Gattermann, Die Praxis des organ. Chemikers, 4 A, S. 199.

selbe wird sofort auf die Säure weiter verarbeitet, indem man ihn in 50 ccm Methylalkohol löst, 10 g Ätzkali hinzufügt und das Ganze zum Sieden erhitzt. Das Kaliumsalz der Dikarbonsäure beginnt sich nach einiger Zeit abzuscheiden. Verdampft man nun den Alkohol, so hinterbleibt neben dem Kaliumsalz ein harziger unverseifter Körper, der in Wasser nicht oder nur schwer löslich war und sich deshalb sehr leicht von dem in Wasser sofort löslichen Kalisalz trennen liess. In der Lösung des letzteren rief verdünnte Essigsäure beim Ansäuern keine Abscheidung hervor; nach einigem Stehen in der Kälte, als sich durchaus keine Trübung bemerkbar machte, wurde nun mit ebensoviel Salzsäure versetzt, bis ein weiterer Niederschlag nicht mehr entstand. Die Dikarbonsäure des Entamidirungsproduktes schied sich dabei als dicker, voluminöser Niederschlag ab. Sie wurde nach dem Absaugen und Waschen durch verdünnte Sodalauge aufgenommen und, wie angegeben, wieder ausgefällt. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol schieden sich erst geringe Teile eines braunen und wenig harzigen Produktes ab, bald folgte aber eine reichliche krystallinische Ausscheidung gelber bis schwach brauner Nadeln. Letztere liessen sich von dem harzigen Körper, der fest am Boden des Gefässes haftete, sehr leicht mechanisch trennen. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, dem vorsichtig Ligroin zugesetzt wurde, erhielt man die Dikarbonsäure in reiner Form. Schmelzpunkt 203—204° unter Zersetzung.

In Benzol und Ligroin ist die Säure schwer löslich, in Äther etwas leichter. Die Analysen ergaben folgende Werte:

I. Substanz 0,1478 g, Vol. = 6,8 ccm, B. = 739 mm, T = 16°.
II. Substanz 0,1466 g, Vol. = 6,2 ccm, B. = 744 mm, T = 15°.
III. Substanz 0,1760 g, CO_2 = 0,4246 g, H_2O = 0,0880 g.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}O_4N$	Gefunden
N . . .	5,1 % . .	I 5,2 % / II 4,85 %
C . . .	65,8 % . . .	65,8 %
H . . .	5,4 % . . .	5,55 %

Die Dikarbonsäure des Entamidirungsproduktes ist also analysenrein, sie stimmt genau überein mit der ortho-Tolyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dikarbonsäure vom Schmelzpunkt 203—204°, Da auch die Krystalle dieselbe Bildung als Nadeln bezw. Prismen zeigen und die Farbe eine gleiche ist, so dürfte wohl bewiesen sein, dass die Dikarbonsäure des Entamidirungsproduktes identisch ist mit der ortho-Tolyldimethylpyrroldikarbonsäure. Es folgt daraus, dass beim Kondensiren von 1 Molekül para-Toluylendiamin mit Diacetbernsteinsäureester (1 Mol.) die zum Methyl in ortho-Stellung befindliche Amidogruppe in Reaktion getreten ist und diese mithin die grössere Basicität besitzt, als die metaständige.

Das saure Silbersalz des Entamidirungsproduktes liess sich in der hergebrachten Weise aus dem sauren Ammoniumsalz durch Umsetzen mit Silbernitrat gewinnen. Es stellt ein bräunliches amorphes Pulver dar und zeigt genau dieselben Eigenschaften, wie die früher beschriebenen Silbersalze.

0,2328 g Subst. hinterlassen nach dem Glühen = 0,0652 g Ag.

Gefunden Ag = 28,01 %, berechnet Ag = 28,1 %

für die (empirische) Formel $C_{15}H_{14}O_4N$. Ag = M. G. 380.

18. orth. vic. Toluylendiamin und Diacetbernsteinsäureester.

Die Herstellung des 1:2:3-Toluylendiamins geschah nach der Vorschrift von Lellmann und Würthner. Annalen der Chemie 228—240, durch Reduktion des bei 97° schmelzenden Orthonitrotoluidins. Die freie Base oxydirte sich sehr leicht unter Blaufärbung und konnte nicht aufbewahrt werden. Es empfahl sich daher, das salzsaure Salz herzustellen und nachher bei der Kondensation mit Natriumacetat die freiwerdende Salzsäure abzustumpfen.

4,0 g orth. Toluylendiaminchlorhydrat (1 Mol.) und 5,2 g Diacetbernsteinsäureester (1 Mol.) löst man in 25 ccm Eisessig auf, fügt 20 ccm Alkohol hinzu, verdünnt mit 10 ccm Wasser und kocht eine halbe Stunde unter Rückfluss. Dann giebt man 10 ccm zur Lösung, erhitzt nochmals eine halbe Stunde zum

Sieden und lässt erkalten. Es scheidet sich alsbald eine harzige Masse aus, die keine Neigung zum Krystallisiren hatte. Man reinigt sie in der bekannten Weise in ätherischer Lösung mit Wasser, verdünntem Alkali und verdünnter Salzsäure, darauf wird das Lösungsmittel verjagt. Der harzige Rückstand wird mit alkalischem Methylalkohol (10,0 : 60,0) verseift, sobald das Kaliumsalz sich abzuscheiden beginnt, verdampft man den Alkohol und nimmt mit der vierfachen Menge Wasser auf. In der klaren Lösung erhält man beim Übersättigen mit Essigsäure keine Trübung, fügt man aber nach einiger Zeit eine genügende Menge verdünnter HCl hinzu, so entsteht sofort ein dicker, voluminöser Niederschlag. Nach dem Absaugen wird derselbe durch verdünnte Sodalösung aufgenommen und dann, wie angegeben, wieder ausgefällt. Die gewonnene Tetrakarbonsäure löst sich leicht in Alkohol und krystallisirt daraus in feinen rotbraunen Nadeln aus, die bei 255° unter Zersetzung schmelzen. In den bekannten organischen Lösungsmitteln ist sie nur schwierig auflösbar.

Da eine Amidogruppe sich nach dem Behandeln mit HCl und Natriumnitrit durch R-Salzlösung nicht nachweisen liess, so mussten beide NH_2-Gruppen in Reaktion getreten sein. Die Analysen bestätigen dies.

I. Substanz 0,1500 g, Vol. = 8,4 ccm, B = 736 mm, T = 16°.
Gefunden N = 6,4%, berechnet 6,2% N.

II. Substanz 0,1850 g, CO_2 = 0,3094, H_2O = 0,0802 g.
Gefunden C = 60,35%, H = 4,8%.
Berechnet C = 60,78%, H = 4,98%

für die Formel $C_{28}H_{22}O_8N_2$ = M. G. 454.

Das saure Silbersalz der orth. vic. Toluylen-dis-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dikarbonsäure wird in der bekannten Weise hergestellt durch Umsetzen des sauren Ammoniumsalzes mit Silbernitratlösung. Es ist ein bräunliches, amorphes Pulver, löslich in NH_3- und KCy-Flüssigkeit.

0,3638 g Silbersalz, liefern nach dem Glühen 0,1176 g Ag. Gefunden 32,3% Ag berechnet 32,5% Ag für $C_{28}H_{20}N_2Ag_2$.

Inhalt.

Seite.

Theoretischer Teil . . . . . 7—23

Experimenteller Teil:

1. o.-Toluidin u. Diacetbernsteinsäureester 24
2. m.- „ „ „ 26
3. o. vic. Xylidin u. Diacetbernsteinsäureester 28
4. orth. as. „ „ „ 29
5. para „ „ „ 30
6. meta „ „ „ 31
7. para Nitranilin „ „ 33
8. meta „ „ „ 35
9. ortho „ „ „ 37
10. 1 : 2 : 5-Nitrotoluidin u. Diacetbernsteinsäureester 37
11. 1 : 2 : 4- „ „ „ 38
12. p.-Amidobenzoësäure „ „ 39
13. m.- „ „ „ 41
14. Anthranilsäure u. Diacetbernsteinsäure 42
15. m.-Phenylendiamin u. Diacetbernsteinsäureester 44
16. orth. as. Toluylendiamin u. Diacetbernsteinsäureester . . 46
17. p.-Toluylendiamin u. Diacetbernsteinsäureester 55
18. orth. vic. Toluylendiamin u. Diacetbernsteinsäureester . . 57